



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**CARATTERIZZAZIONE A SCOPO FORENSE DI SCHIUME
POLIURETANICHE COME FORMA DI TRACCIA DI CONTATTO**

Relatore: Dr. Causin Valerio

Controrelatore: Dr.ssa Bogialli Sara

LAUREANDO: Calzavara Matteo

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

*Ci miei genitori,
con affetto.*

INDICE

Capitolo 1 – Introduzione

1.1 Scienza forense e polimeri	1
1.2 Scienza forense e poliuretano	2
1.3 Scopo dell'elaborato	5

Capitolo 2 – Il poliuretano

2.1 La chimica del poliuretano	7
2.2 Le molteplici applicazioni del poliuretano	9

Capitolo 3 – Microscopia ottica

13

Capitolo 4 – Spettroscopia infrarossa.....

19

Capitolo 5 – Metodi termici

5.1 Calorimetria a scansione differenziale.....	25
5.2 Termogravimetria	26
5.3 Meccanismo di degradazione termica del poliuretano	29

Capitolo 6 – Risultati e discussione

6.1 Origine dei campioni studiati.....	33
6.2 Osservazione al microscopio ottico	34
6.3 Analisi mediante spettroscopia IR	50
6.4 Analisi mediante metodi termici.....	60
6.5 Confronto tra tecniche.....	66
6.6 Analisi delle componenti principali.....	69
6.7 Campioni trattati.....	76

Capitolo 7 – Conclusioni e prospettive

83

Bibliografia.....

85

Ringraziamenti.....

89

1. INTRODUZIONE

1.1 *Scienza forense e polimeri*

La ricerca applicata in scienza forense ha contribuito allo sviluppo di tecnologie innovative, il sequenziamento del DNA ne è un esempio, che sono una potentissima arma nella lotta contro il crimine. Il DNA, l'esame delle impronte digitali e l'analisi delle droghe sono accertamenti noti a tutti e scientificamente consolidati, ma esistono altri ambiti in cui molto lavoro di ricerca deve essere ancora svolto.

Ognuno di noi convive quotidianamente con una quantità enorme di materiali polimerici: dalle fibre tessili alla carta, dai sacchetti per la spesa ai pneumatici delle automobili, dalle resine delle vernici a quelle del nastro adesivo. I polimeri, però, oltre che nella vita quotidiana, possono avere un ruolo di primo piano nel compimento di delitti. Le vittime di rapimenti vengono spesso legate con nastro adesivo, un ladro che ruba un'auto avrà su di sé le fibre dei sedili, un rapinatore che nella fuga urta con l'auto il marciapiede lascia tracce di pneumatico, un truffatore può alterare un contratto riscrivendone delle parti su carta diversa da quella originale. Stabilire, con un'adeguata caratterizzazione, da dove questi materiali provengono può contribuire all'accertamento della verità.

Questo è proprio l'ambito di competenza dell'analisi merceologica forense. Si tratta di svolgere accertamenti di tipo comparativo il cui fine è quello di constatare la comune provenienza di due o più campioni di materiale (per esempio fibre, vernici, inchiostri, nastri adesivi) provenienti l'uno dalla scena del crimine, l'altro da un sospetto. Se i reperti risultano provenire dalla stessa origine, si può concludere che esiste un nesso tra il sospetto e la scena del crimine, fornendo così preziose informazioni agli inquirenti che possono essere utilizzate per corroborare o meno una certa ricostruzione dei fatti. Con il termine "merceologico" si indica quindi un settore analitico molto ampio che può comprendere una vasta gamma di prodotti di uso comune che a loro volta necessitano di una numerosa varietà di tecniche analitiche.

Gli accertamenti merceologici più interessanti dal punto di vista forense riguardano le analisi di campioni che possono essere facilmente trasferiti da un oggetto all'altro per semplice contatto, o in seguito ad un urto. L'uso di reperti di questo tipo si basa sul cosiddetto principio di Locard, esso sancisce che "ogni contatto lascia una traccia". Ogni volta che qualcuno o qualcosa viene a contatto con qualcos'altro ci sarà del trasferimento di materiale a testimoniare tale evento.

L'esempio tipico di tale dinamica è il trasferimento di fibre, che avviene tra gli indumenti di due persone che hanno una colluttazione, ma anche la deposizione, durante un incidente automobilistico, di tracce di vernice da un'auto all'altra.

La ricerca in questo campo si propone di sviluppare dei protocolli per la caratterizzazione di materiali polimerici al fine di un loro utilizzo in casi giudiziari. Una strategia caratterizzativa per scopi giudiziari deve rispondere a specifici requisiti. Le analisi non devono essere distruttive (per assicurare la ripetibilità delle prove durante tutto il corso del giudizio), devono richiedere una quantità più piccola possibile di campione per essere effettuate

(perché spesso i reperti sulla scena del crimine sono estremamente esigui) e devono tenere in considerazione quale sia la strumentazione disponibile nel singolo istituto di scienze forensi. Affinché le tracce siano utilizzabili per scopi forensi, è necessario che il campione possieda una certa variabilità quanto a composizione e design, rispetto ad altri oggetti simili per utilizzo finale. In generale, più un prodotto è complesso più è variabile ed è dunque maggiormente utilizzabile al fine di rendere più univoca possibile la corrispondenza tra la traccia rinvenuta sulla scena del crimine e quella ricollegabile al sospetto. Le tracce lasciate sulla scena del crimine sono strumenti fondamentali per la risoluzione di un caso in quanto possono fornire informazioni per ricostruire la dinamica del delitto. La loro analisi, dunque, deve fornire una precisa caratterizzazione, identificazione e confronto con un materiale sospetto, al fine di essere un valido supporto nella risoluzione di casi giudiziari¹⁻³.

Per alcuni reperti polimerici esiste una vasta gamma di riferimenti bibliografici e ci sono protocolli ben definiti e completi. Per questi campi non è necessario lo sviluppo di nuove tecniche ma occorre mantenersi al passo con i tempi e adeguarsi al mercato tenendo sotto controllo la distribuzione e la produzione di nuove formulazioni polimeriche che cambiano in conformità a longevità, emissioni ambientali, economia e riparabilità.

Vi sono però molti altri materiali poco studiati, a cui è necessario dedicare del tempo per ottenere protocolli ben definiti e completi. Tra questi troviamo le schiume poliuretatiche la cui letteratura è molto limitata per non dire quasi mancante.

Questa tipologia di reperti presenta, al pari d'ogni traccia polimerica, una serie di caratteristiche chimiche e fisiche tali da permettere di ottenere un ampio spettro di informazioni. Lo scienziato forense, sfruttando tali dati, deve poter confrontare le tracce, ritrovate o comunque collegate alla scena del crimine, con l'oggetto da cui si suppone queste possano essere state lasciate, per stabilirne la compatibilità.

1.2 *Scienza forense e poliuretano* *Il poliuretano in casi di giustizia*

Oggigiorno, i poliuretani si trovano quasi dappertutto: la sedia sulla quale ci si siede, il letto in cui si dorme, la casa in cui si vive, l'auto che si guida. Tutti questi beni, oltre a numerosi altri oggetti che vengono utilizzati tutti i giorni, probabilmente contengono poliuretani⁴.

Le possibili tracce riconducibili a schiume possono provenire dunque da molteplici origini. Imbottiture di sedie, poltrone o sedili di veicoli sono tra le sorgenti più probabili di tali reperti, che possono provare la presenza di un sospetto in un determinato luogo. Altri oggetti che potrebbero trasferire frammenti di schiuma sono le spugne, il cui uso può essere utile ad esempio nel confezionamento di ordigni. L'uso di schiume poliuretatiche come isolanti in edilizia, inoltre, rende probabile la loro presenza in scene di incendio. Il caso classico è rappresentato da un ladro che ruba un'automobile forzando la serratura. La schiuma poliuretatica interna del sedile, specialmente qualora la tappezzeria sia consumata, può trasferirsi sui vestiti di chi prende contatto con il sedile⁵.

L'attenzione su questo tipo di reperti fu posta per la prima volta nelle indagini sull'omicidio di una donna nell'ottobre 1979. La vittima venne trovata morta in un bosco a circa 65

chilometri da Londra e poteva essere stata trasferita in quel luogo da tre giorni al massimo. Il sospetto venne interrogato e poi rilasciato per mancanza di prove. Quando il caso è stato riaperto, nel 1999, è stata dimostrata la corrispondenza del sangue trovato sul cuscino del sedile del passeggero del camion del sospetto con il DNA della vittima. Solo in questo momento il sospetto ha confessato di aver commesso l'omicidio. Oltre al sangue, gli unici reperti ritrovati sulla scena erano quindici frammenti di schiuma poliuretanica, distribuiti sulla camicia della donna, microscopicamente simili all'imbottitura di un materasso trovato nel camion. Il sospetto aveva dichiarato che non pensava la vittima fosse venuta in contatto con il materasso poiché questo non si trovava nella cabina. Il contatto, dunque, poteva essere stato secondario e quindi i frammenti di schiuma si sarebbero trasferiti prima al sedile e in seguito alla camicia della ragazza. Questa ipotesi veniva confermata dalla presenza di tali frammenti sul sedile a dieci giorni di distanza dall'omicidio⁶.

Wiggins et al.⁶ hanno cercato di fornire, con il loro studio, informazioni sulla quantità di tempo trascorsa prima di incontrare la morte, dopo aver lasciato il camion. Le teorie erano due: o la donna era stata uccisa subito dopo aver lasciato il camion, oppure la vittima aveva lasciato il camion ed era stata uccisa nel bosco più di quattro ore dopo. La prima teoria prevedeva la presenza di un numero maggiore di frammenti, in ogni caso entrambe le teorie prevedevano che qualunque colluttazione avvenuta prima della morte della donna avrebbe causato la diminuzione dei frammenti sui suoi vestiti. Essi hanno condotto alcuni esperimenti con l'obiettivo di replicare il trasferimento di frammenti di schiuma poliuretanica dal materasso e dal sedile del camion sui vestiti della vittima. Alla riapertura del caso il materasso era vecchio e la superficie era incline a sbriciolarsi come nel 1979, queste condizioni non apparivano dunque cambiate o deteriorate.

I test eseguiti allo scopo furono tre. Il primo consisteva nel premere una porzione di nastro adesivo sul materasso e contare i frammenti di schiuma aderiti al nastro, con l'aiuto di uno stereomicroscopio, riscontrando un valore dell'ordine delle migliaia. Il secondo, invece, consisteva nello strofinare lievemente due tipi di provini tessili (denim blu e lana verde) contro il materasso per simulare il contatto. Come tentativo preliminare erano stati contati i frammenti adesi al tessuto mediante utilizzo di stereomicroscopio. Successivamente ogni provino è stato sottoposto allo stesso trattamento descritto nel primo test. L'analisi fornì quantità molto inferiori rispetto a quella effettuata mediante nastro adesivo a causa di frammenti parzialmente nascosti nelle cavità dei tessuti e inoltre, muovendosi da un campo all'altro del microscopio, alcuni frammenti potevano essere stati contati più di una volta. I frammenti contati sul denim (10 x 10 cm) erano 300 mentre quelli contati sulla lana (12.5 x 8.5 cm) erano 500. Il terzo test, infine, si proponeva di valutare la persistenza dei frammenti sul denim blu e su un campione di cotone bianco e nero raccolto dalla camicia della vittima. I tessuti sono stati poi cuciti sui vestiti di un operatore che li ha indossati per un preciso periodo di tempo. Successivamente sono stati contati i frammenti presenti mediante nastro adesivo. La prova venne ripetuta più volte per ogni intervallo di tempo con un grado di attività variabile da parte dell'operatore.

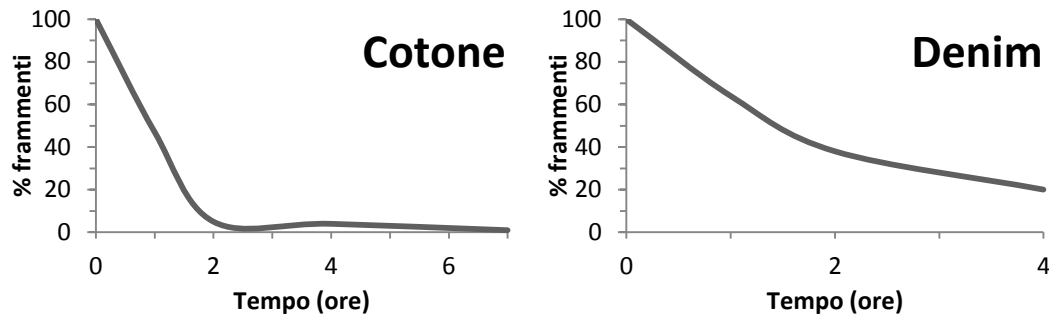


Figura 1.1 – Illustrazione della perdita di frammenti poliuretani che si erano trasferiti sui capi di vestiario al passare del tempo indossando il capo⁶.

Essi conclusero che un numero relativamente grande di frammenti può trasferirsi dal materasso. Qualora il tessuto ricevente sia cotone, praticamente tutti i frammenti vengono persi entro sette ore, mentre nel caso del jeans la velocità con cui si perdono i frammenti è ridotta, come spiegano i grafici riportati in figura 1.1. Questo fa del denim un materiale ricevente migliore grazie alla sua superficie maggiormente ruvida. L'esperienza conferì un moderato supporto alla prima ricostruzione degli eventi.

Questo fatto sottolinea come sia probabile imbattersi in frammenti poliuretani nella risoluzione di casi di giustizia. Un numero ampio di frammenti di schiume poliuretane può trasferirsi sui vestiti, ma per un tempo limitato. La velocità con cui si perdono è simile a quella delle fibre tessili.

Reed et al.⁷ hanno condotto uno studio di popolazione che permette di capire se un tipo di reperto sia più o meno comune e da questo attribuire una diversa importanza al ritrovamento. Un campione poco comune porta con sé un valore probatorio maggiore poiché la probabilità di incontrare un altro reperto compatibile è inferiore. Lo studio era basato sulla raccolta di 100 capi di vestiario con origine varia classificati secondo le loro proprietà ritentive, ossia l'abilità dell'articolo a trattenere diverse forme di frammenti poliuretani e altre prove. I capi di vestiario, se possibile non dovevano essere stati recentemente lavati per massimizzare il potenziale ritrovamento dei reperti e impacchettati singolarmente in sacchetti di plastica per evitare il rischio di contaminazione tra articoli diversi. I capi di vestiario sono stati agitati vigorosamente su un piano di lavoro perfettamente pulito per parecchi secondi. I frammenti provenienti dalle tasche dei capi di vestiario venivano raccolti in recipienti appositi.

Sull'84% dei capi di vestiario sono stati trovati frammenti di schiume poliuretane. Questo dimostra che la possibilità di ritrovare questo tipo di reperti su una popolazione di vestiti scelti casualmente è molto elevata. Dei 651 frammenti totali raccolti, ogni capo di vestiario ne conteneva da 0 a 132. Il 48% degli articoli 0-1 frammenti, il 26% 2-4 frammenti, il 14% 5-9 frammenti e il 12% 10 o più frammenti. Trovare un numero relativamente elevato di frammenti, dunque, sembra sia un caso poco probabile e dunque significativo.

Sempre nel medesimo studio⁷, i frammenti raccolti sono stati classificati in 18 gruppi per colore macroscopico generale, come si vede in figura 1.2. Tre categorie di colore (ambra, giallo pallido e nero) rappresentano il 76% dei reperti. Trovare un frammento di un colore diverso è dunque molto significativo.

Generalmente quando i frammenti poliuretanicici trovati in un caso presentano proprietà e caratteristiche comuni il loro valore probatorio diminuisce. Viceversa si può dire se le caratteristiche sono meno comuni, la probabilità di compatibilità è inferiore e quindi più significativa ai fini dell'indagine. È inoltre necessario conoscere cosa ci si può aspettare in termini di popolazione di tali reperti su superfici simili selezionate casualmente. Questo permette allo scienziato forense di considerare il risultato delle sue analisi rispetto alle sue aspettative, e di formulare un parere sulla significatività del reperto alla luce delle circostanze del caso.

Parsons et al.⁸ hanno usato tecniche microscopiche per determinare le differenze tra i frammenti di schiuma sotto varie condizioni di illuminazione. La microspettrofotometria nel visibile si dimostra molto utile in successive distinzioni sulla base di differenze spettrali dei frammenti tra loro. Frammenti di schiume provenienti dalla stessa origine si sono confermati indistinguibili a differenza di quelle con origini diverse.

Parsons et al.⁵, in un lavoro successivo hanno scelto due diversi approcci per la caratterizzazione chimica delle schiume. Analisi del contenuto di stagno in sette differenti tipi di schiuma mediante la spettroscopia ottica di emissione su plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) e l'analisi dei componenti solubili delle schiume sciolte in diclorometano mediante gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione su fiamma (GC-FID) o accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).

1.3 Scopo dell'elaborato

Nel presente lavoro di tesi sono state sviluppate alcune tecniche di caratterizzazione di schiume poliuretaniciche per discriminare reperti apparentemente simili tra loro.

Tutte le analisi vengono effettuate su una gamma di campioni piuttosto ampia. L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di focalizzarsi su alcuni punti chiave che permettano un confronto significativo e diretto.

Le tecniche sfruttate per tale scopo sono la microscopia ottica e la spettroscopia IR, che si prestano a trattare quantità di campione estremamente limitate lasciando il campione tal quale, e la termogravimetria.

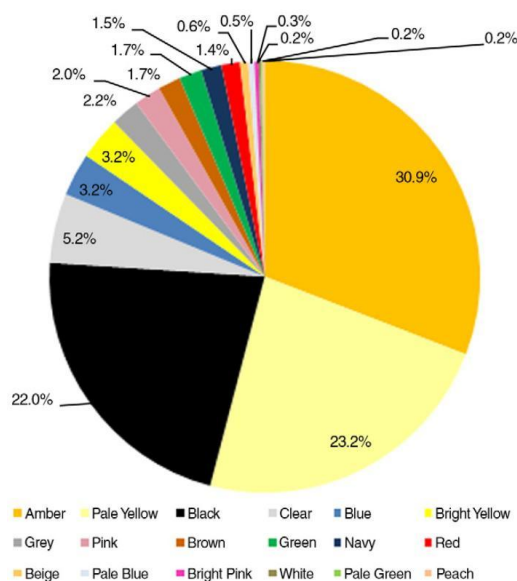


Figura 1.2 – Frammenti poliuretanicici suddivisi per colore generale⁷.

I dati raccolti sono stati trattati statisticamente secondo analisi delle componenti principali. Alcuni campioni, inoltre, sono stati sottoposti ad una serie di trattamenti assimilabili a quanto potrebbe accadere nel caso reale sul luogo del crimine e ne è stata verificata la risposta alle tecniche precedentemente elencate.

2. Il poliuretano

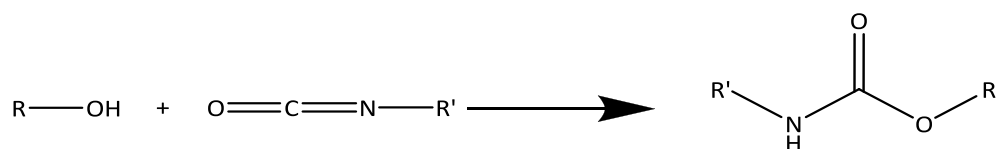
2.1 La chimica del poliuretano^{4,9-11}

Il totale è maggiore della somma delle sue parti (Aristotele)

Il famoso paradigma di Aristotele si applica perfettamente alla sintesi del poliuretano⁹. Mescolando quantità ridotte di reagenti si ottiene un elevato volume di prodotto finale.

I poliuretani sono un'importante classe di polimeri, versatili, moderni e sicuri. Stanno trovando crescente applicazione come fibre, elastomeri, schiume, rivestimenti e materiali plastici per creare svariati prodotti di consumo o industriali fondamentali.

Il poliuretano è un copolimero la cui reazione chimica di base è quella tra un gruppo isocianato e uno alcolico a dare un uretano:

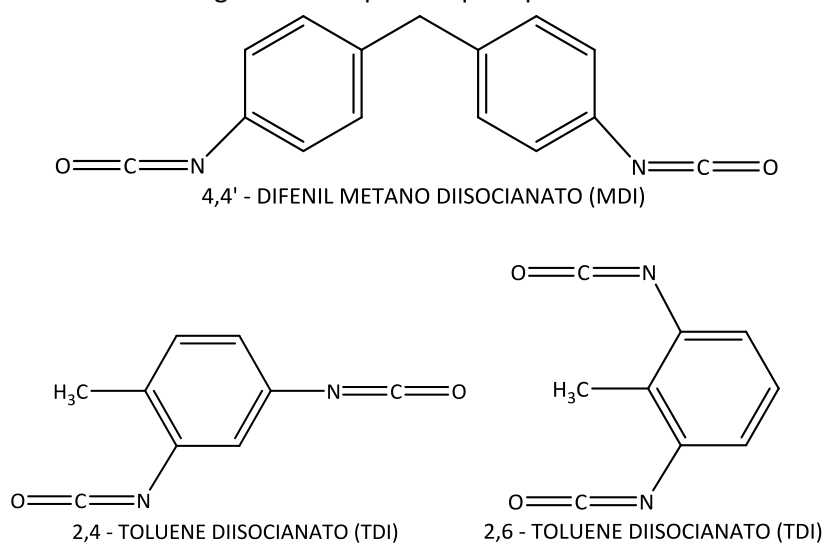


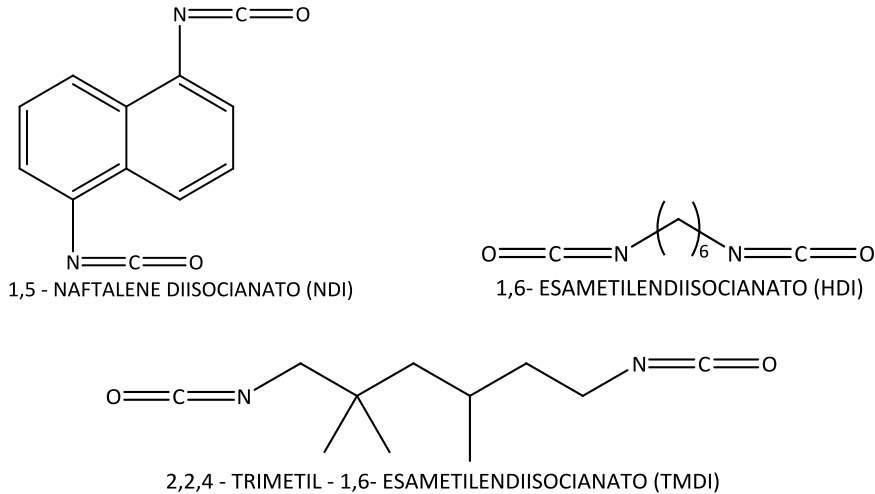
Ovviamente per ottenere un polimero, i reagenti devono disporre di almeno due gruppi funzionali ciascuno, quindi per la sintesi dei poliuretani si fanno reagire un diolo con un diisocianato.

Poiché non si ha eliminazione di molecole piccole, questa reazione viene a volte classificata come una poliaddizione.

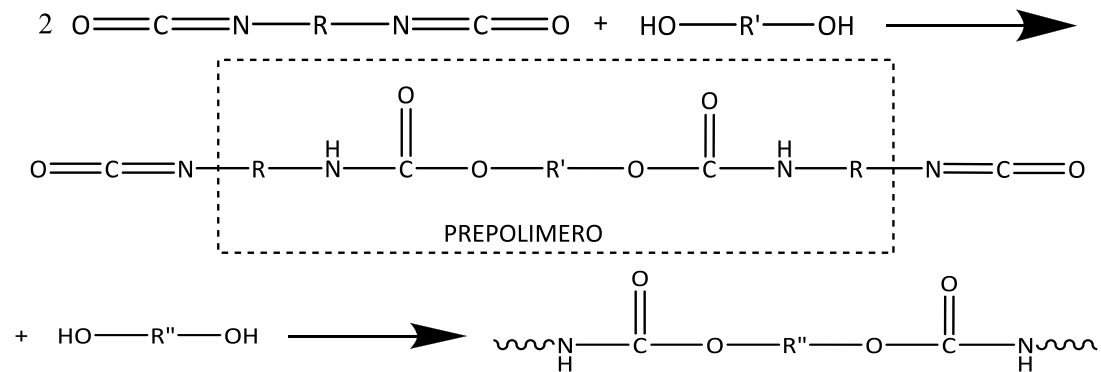
La flessibilità della schiuma viene determinata dalla dimensione del diolo. Tanto più il suo peso molecolare è elevato tanto più la schiuma risulterà morbida. I dioli generalmente impiegati sono polieteri o poliesteri lineari alifatici terminati all'estremità della catena con gruppi OH e con peso molecolare compreso tra 1000 e 5000 g/mol.

I diisocianati generalmente impiegati sono di tipo aromatico per la loro natura maggiormente reattiva. Di seguito sono riportati quelli più comuni:



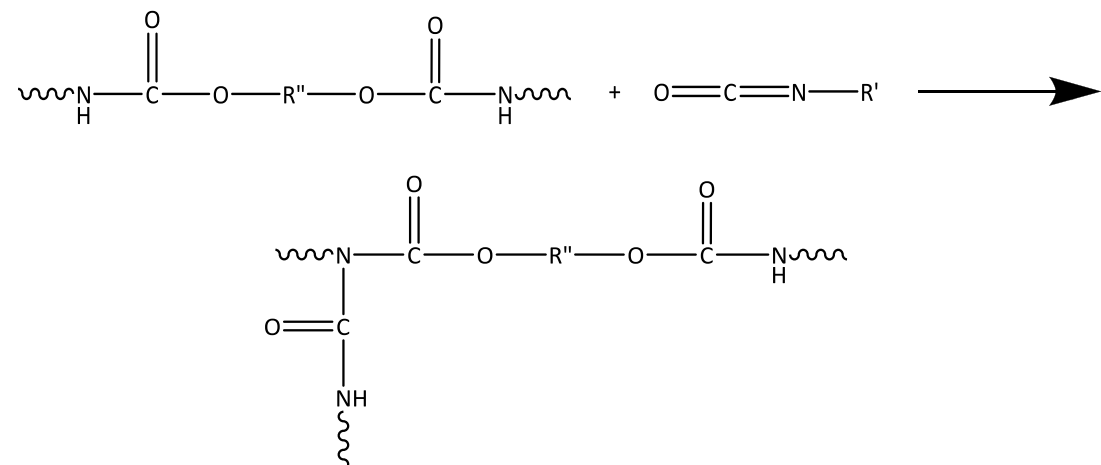


La sintesi generale prevede la reazione del diolo con un eccesso di isocianato con produzione di un prepolimero diisocianato:



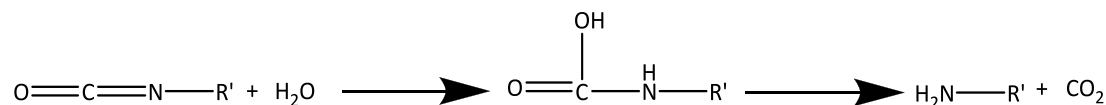
Il passo successivo è l'estensione della catena, mediante legami tra due gruppi isocianati terminali con l'aggiunta di un diolo a basso peso molecolare, per ottenere un poliuretano.

A temperature di reazione superiori (circa 110 °C), i gruppi -NH possono reagire con i gruppi isocianato in eccesso, con il risultato di ramificazioni o reticolazione:



La schiumatura dei poliuretani, durante la reticolazione, è ottenuta aggiungendo un agente rigonfiante per creare la sensazione di morbidezza e comodità di un materasso o di un divano ad esempio. Più agente espandente viene utilizzato, più morbida sarà la schiuma prodotta.

L'acqua raggiunge tale scopo attraverso l'anidride carbonica prodotta per reazione con i gruppi isocianato in eccesso:



Più frequentemente si usa un apposito agente rigonfiante fisico, che evapora per l'esotermicità della reazione di polimerizzazione. Il molto usato e volatile freon (CFCl_3) è stato sostituito da pentano o eptano. Questi gas sono particolarmente usati nelle schiume rigide, essi vengono intrappolati nelle celle chiuse della schiuma, ottimizzando le capacità di isolamento. Altri prodotti a base di poliuretano, invece, non necessitano di un agente espandente, ma piuttosto di una consistenza densa e resistente come ad esempio le ruote dei rollerblade.

In termini meccanici, questi polimeri possono differenziarsi per densità e porosità; in termini chimici, invece, i poliuretani possono differire come risultato di differenti metodi di produzione. In aggiunta a isocianati e polioli, nella produzione di poliuretani vengono aggiunti numerosi additivi come ritardanti di fiamma, agenti schiumanti, antiossidanti e pigmenti per impartire le proprietà desiderate al prodotto finito.

2.2 Le molteplici applicazioni del poliuretano

A seconda delle proprietà chimiche o fisiche essi si differenziano per utilizzo finale, come si può intuire dalla tabella 2.1 e dal diagramma riportato in figura 2.1.

Tabella 2.1 – Suddivisione dei poliuretani secondo tipologia, proprietà e relativi utilizzi finali^{10,11}.

	Tipo di poliuretano			
	Elastomeri	Flessibili	Semirigidi	Rigidi
Aspetto fisico	Compatti, microcellulari	Espansi a bassa densità	Compatti, microcellulari	Espansi a bassa densità, compatti, microcellulari
Densità (kg/m³)	300 - 1200	15 - 50	10 - 1100	30 - 1100
Carico a rottura	40 MPa	120 - 170 kPa	350 ± 50 kPa	18 - 20 Mpa
Allungamento a rottura	460 ± 10 %	100 - 400 %	30 ± 5 %	8 - 10 %
Isocianati utilizzati	MDI, TDI, altri	TDI	MDI	MDI
Polioli utilizzati	Polietero, poliestere	Polietero, poliestere	Polietero	Polietero, poliestere
Peso molecolare medio poliolo (g/mol)	1000 - 4000	3000 - 6000	1000 - 3000	500 - 1000
Struttura molecolare	Lineari, segmenti hard/soft	Poco reticolata	Reticolata	Molto reticolata
Morfologia del polimero	Microcristallina	Amorfa	Amorfa	Amorfa
Applicazioni	Calzature, vernici, esterni auto	Arredamento, materassi, sedili auto	Componenti auto, imballaggi	Coibentazione, arredamento, componentistica

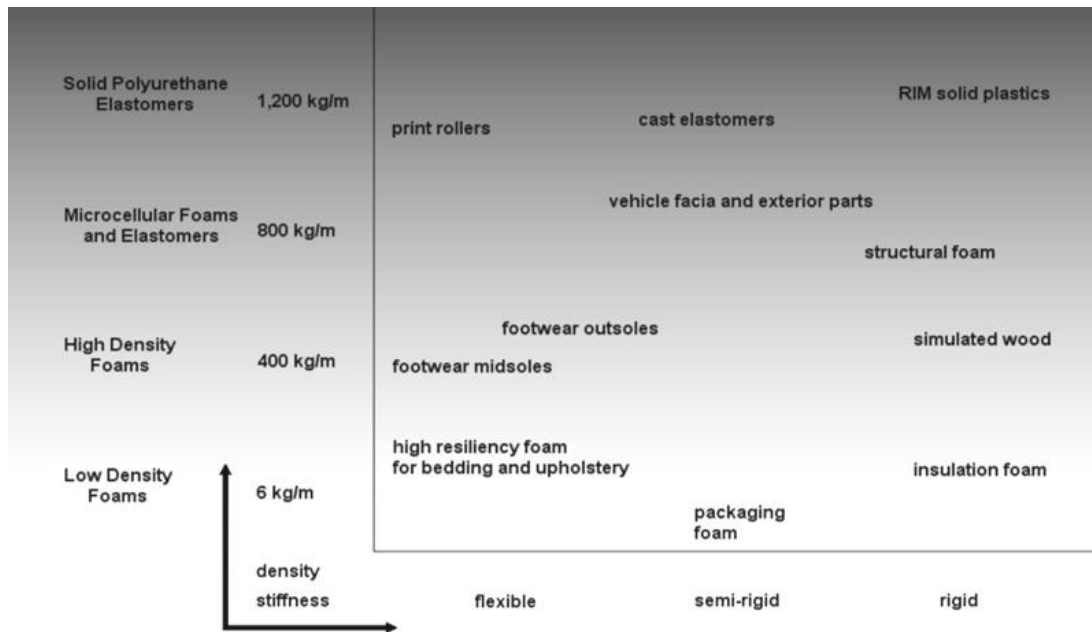


Figura 2.1 – Diagramma nel quale si configurano le applicazioni del poliuretano in funzione delle sue proprietà meccaniche di densità e morbidezza¹².

Il poliuretano è un materiale polimerico disponibile in varie forme. Può essere rigido o flessibile ed è il materiale scelto per un'ampia gamma di applicazioni di consumo quali⁴:

- isolamento di frigoriferi e congelatori domestici;
- isolamento di edifici;
- imbottitura di mobili;
- materassi;
- componenti di automobili;
- rivestimenti e adesivi;
- rulli e pneumatici;
- pannelli di legno compositi;
- soles di scarpe;
- abbigliamento sportivo.

Esistono pochi prodotti in grado di competere con i poliuretani in termini di versatilità e diffusione. Dall'isolamento alle tavole da surf, dagli airbag ai sigillanti per finestre, i poliuretani si trovano ovunque nella vita di tutti i giorni. Il successo sempre maggiore e l'impiego sempre più diffuso è dovuto alla loro convenienza, sicurezza, riciclabilità, ottime proprietà meccaniche a fronte di un peso contenuto.

Poliuretani flessibili vengono impiegati come ammortizzatori da arredamento, tappeti, materassi, imballaggi e nei mezzi di trasporto (sedili, isolanti acustici, imbottiture di protezione, ecc...). Poliuretani semiflessibili trovano applicazione in materiali di tappezzeria, spugne, imballaggi e imbottiture interne. Poliuretani rigidi, infine, vengono usati come isolanti edilizi e termici, per articoli stampati e per serbatoi resistenti alle elevate temperature^{4,13}. Nella figura 2.2 sono illustrati i molteplici utilizzi del poliuretano in una tipica automobile. Le schiume poliuretaniche si trovano nei sedili, braccioli e poggiatesta della maggior parte di automobili, punti in cui le loro proprietà riducono l'affaticamento e le sollecitazioni spesso associate alla guida. La loro durezza e leggerezza, combinata alla resistenza, li rende ideali non solo a scopi di imbottitura, ma anche all'interno delle

carrozzerie delle automobili, dove le proprietà di isolamento sono utili per la protezione dal calore e dal rumore del motore. Poiché i poliuretani sono così resistenti e leggeri, il loro uso implica che il peso complessivo delle automobili risulterà ridotto, con una maggiore efficienza per quanto riguarda il carburante e migliori prestazioni a livello ambientale.

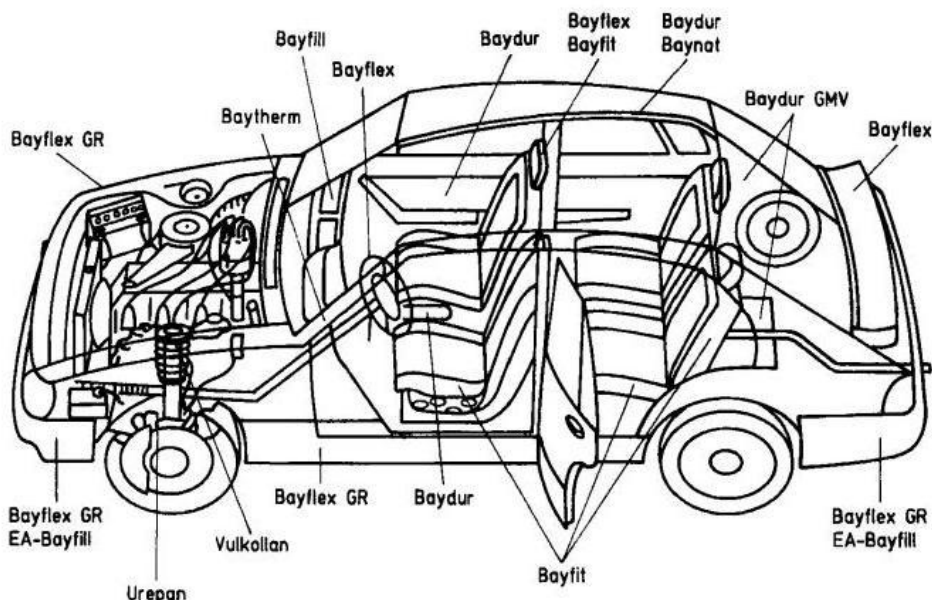


Figura 2.2 – Uso dei poliuretani nel settore automobilistico¹⁰.

Le sigle riportate si riferiscono a poliuretani commerciali di vario tipo e consistenza, tra cui schiume stampate flessibili, schiume di riempimento semiflessibili, espansi rigidi, con diversi tipi di additivi come fibre di vetro.

Tabella 2.2 – Produzione percentuale media di poliuretano per campo di utilizzo (dati riferiti agli Stati Uniti nel 2004)¹⁴.

Settore di applicazione	
Edilizia e costruzioni	26.8%
Trasporti	23.8%
Arredamento e materassi	20.7%
Elettrodomestici	5.1%
Imballaggi	4.6%
Abbigliamento e fibre tessili	3.3%
Macchinari e fonderia	3.3%
Elettronica	1.4%
Calzature	0.7%
Altre applicazioni	10.2%

Il mercato mondiale dei poliuretani è in rapido sviluppo. L'elenco di applicazioni è lungo e in costante aumento. Negli ultimi dieci anni il poliuretano è stato impiegato in molte applicazioni innovative, quali⁴:

- memory foam, materassi o cuscini che si adattano alla conformazione del corpo della persona, garantendo il massimo riposo. È largamente utilizzata negli ospedali, dove previene le piaghe da decubito alle persone costrette a letto per lunghi periodi di tempo;
- pneumatici, per ottenere prestazioni migliori;
- preservativi, utilizzati in particolare da persone allergiche al lattice;

- dighe e argini protetti contro le tempeste con una soluzione a base di poliuretano;
- cuore totalmente artificiale, con ventricoli in poliuretano, approvato dopo dieci anni di test clinici;
- costumi, studiati per garantire elevate prestazioni, utilizzati da nuotatori professionisti;
- primo aereo alimentato a luce solare con telaio in poliuretano;
- blocchi di sicurezza in circuiti di Formula Uno;
- film di rivestimento della carrozzeria delle automobili che permette di riparare i graffi per semplice esposizione al sole per un'ora.

Ciò sottolinea quanto sia probabile incontrare questo tipo di reperti nella vita di tutti i giorni, anche in virtù della varietà di applicazioni in cui sono impiegati. La ricerca e lo sviluppo di nuove formulazioni è in continuo aumento. Tutto questo aumenta il valore di reperti poliuretanicici e ne valorizza il lavoro di ricerca in ambito forense.

3. Microscopia ottica¹⁵⁻¹⁹

Il microscopio è uno strumento che consente di risolvere e ingrandire oggetti di piccole dimensioni e permetterne l'osservazione diretta. Esso deve rispondere a tre criteri:

- deve produrre immagini ingrandite del campione;
- deve separare i dettagli di un'immagine;
- deve rendere i dettagli visibili all'occhio umano o ad una telecamera.

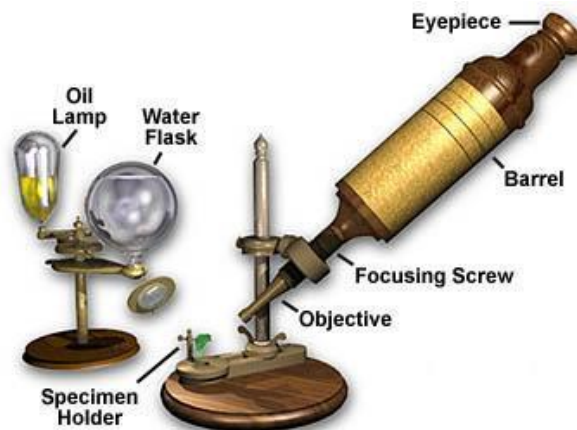


Figura 3.1 – Semplice microscopio inventato dall'inglese Robert Hooke nel 1660¹⁵.

Questo gruppo di strumenti non comprende solo sistemi multi-lente con obiettivi e condensatori ma anche dispositivi a singola lente molto semplici e maneggevoli, come ad esempio la lente di ingrandimento.

Lo schema generale di un microscopio è quello illustrato in figura 3.2, esso si riferisce ad un sistema in trasmissione. L'oggetto viene illuminato con un fascio di raggi paralleli ottenuti grazie a un condensatore e opportunamente modulati variando diaframmi di apertura e di campo. Il fascio di luce trasmesso dal campione viene quindi ingrandito mediante il sistema di lenti obiettivo-oculare.

Esistono diversi tipi di microscopio utilizzati in una vasta gamma di applicazioni a seconda dell'ingrandimento necessario e alla tipologia di campione. Un'analisi calligrafica, ad esempio, non richiede elevati ingrandimenti poiché l'obiettivo è quello di confrontare intere lettere e non porzioni di esse. Un'analisi biologica sui microorganismi presenti in un determinato ambiente di interesse, invece, richiede ingrandimenti superiori. Il campione inoltre può riflettere o trasmettere, avere spessori differenti, può essere necessario operare in contrasto di fase o meno. A seconda del tipo di analisi, quindi, è possibile scegliere lo strumento più adatto allo scopo o esaltare le proprietà ottiche del campione stesso per massimizzare le differenze osservabili.

Il microscopio ottico appena descritto rappresenta il primo strumento e quello più comunemente utilizzato. Con campioni di dimensioni inferiori ai 100 nm, però, si è riscontrato il problema della diffrazione della luce che non permetteva alcuna osservazione; con sorgenti a fasci di elettroni si è superato questo problema. Il meccanismo è

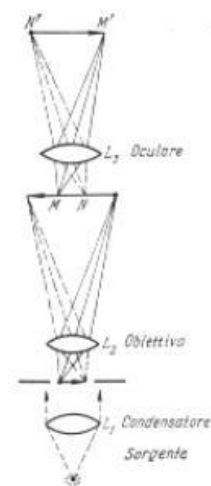


Figura 3.2 – Schema ottico generale di un microscopio a luce trasmessa¹⁶.

praticamente uguale a quello descritto in figura 3.2 con magneti al posto delle lenti. Rimanendo nel campo della microscopia ottica è possibile, come detto, scegliere il microscopio in base allo scopo dell'applicazione, come si può vedere in figura 3.3. Lo stereomicroscopio, ad esempio, rende possibili ingrandimenti relativamente piccoli offrendo però un effetto di tridimensionalità; quello con polarizzatore, in cui un filtro trasforma il fascio di luce parallelo in un fascio polarizzato, è molto utile nel campo della mineralogia.

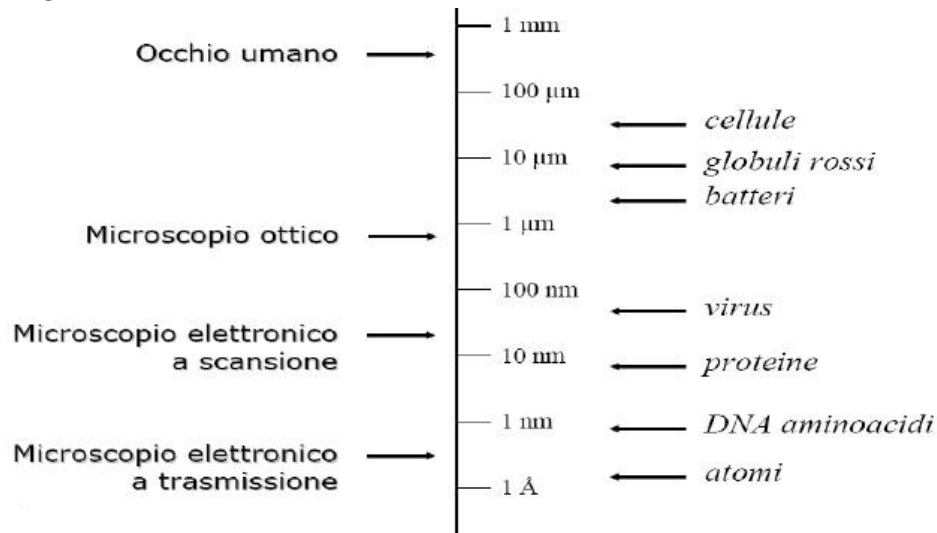


Figura 3.3 – La scelta dello strumento in funzione della dimensione del campione da osservare¹⁷.

Il microscopio ritenuto idoneo all'analisi morfologica della maggioranza dei campioni analizzati è quello ottico a luce trasmessa poiché la loro natura permette il passaggio della luce. La luce riflessa, invece, è stata utilizzata per i campioni più densi, che apparivano molto scuri in luce trasmessa, in modo da avere un'idea più precisa delle caratteristiche di tali campioni.

Il moderno microscopio ottico, che utilizza le lunghezze d'onda della luce visibile, prevede due sistemi di lenti convergenti: l'obiettivo e l'oculare. L'oggetto da osservare si pone vicino all'obiettivo che ne fornisce un'immagine ingrandita. Dopodiché l'immagine passa attraverso una seconda lente, l'oculare, che ne produce un ulteriore ingrandimento. Quest'ultima immagine è quella vista dall'osservatore. Le caratteristiche principali di un microscopio ottico sono rappresentate da queste due grandezze:

- il potere di ingrandimento: è il rapporto fra le dimensioni dell'immagine e quelle dell'oggetto e dipende dal prodotto degli ingrandimenti forniti dall'oculare e dall'obiettivo. Ad esempio se si utilizza un oculare con ingrandimento 10x e obiettivo 50x, il potere di ingrandimento totale sarà di: $10 \cdot 50 = 500$ volte.
- il potere di risoluzione: è un indice della ricchezza di particolari che si possono osservare nella struttura di un'immagine. Supponiamo che una certa struttura contenga due piccoli punti molto vicini. Se le immagini di questi due punti si sovrappongono non si vedono più come distinti, ma come una struttura unica. Se invece l'immagine li presenta ancora separati possiamo dire che il microscopio ha risolto questi due punti.

Molti degli odierni microscopi consentono di operare sia in luce trasmessa sia in luce riflessa. Questo è il caso dello strumento Leica DM4000 M utilizzato per l'analisi

morfologica nel presente lavoro di tesi. La configurazione di tale strumento è riportata in figura 3.4.

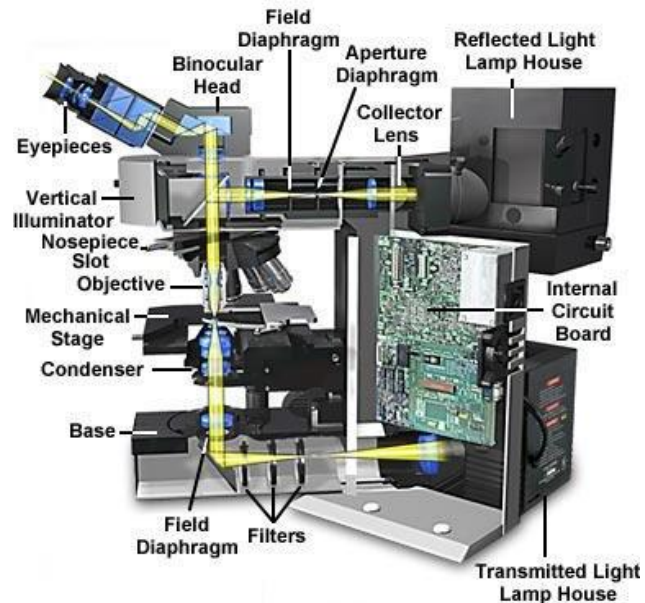


Figura 3.4 – Configurazione di un microscopio ottico in trasmissione/riflessione¹⁸.

Il percorso ottico della luce riflessa ha origine dalla sorgente (lampada nella scatola superiore); successivamente la luce attraversa un sistema di lenti e diaframmi, che ha lo stesso scopo del condensatore illustrato in precedenza, e raggiunge l'illuminatore verticale (orientato orizzontalmente, in modo parallelo al tavolino portaoggetti), riportato in figura 3.5. La luce è controllata dai diaframmi di apertura e di campo per ottenere la luce che renda possibile la riflessione desiderata.

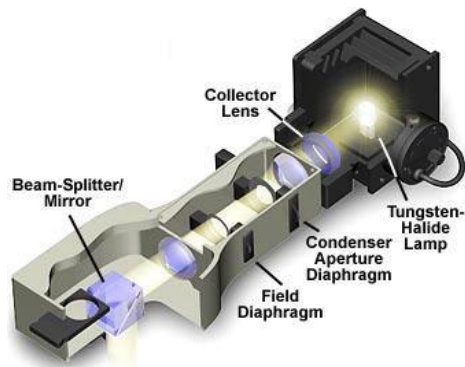


Figura 3.5 – Illuminatore verticale in microscopia ottica a luce riflessa¹⁸.

Dopo aver attraversato l'illuminatore verticale, la luce viene riflessa da un beam-splitter (in figura 3.6), orientato con un angolo di 45°, e attraversa l'obiettivo per illuminare il campione. Questo può assorbire una parte della radiazione e rifletterne un'altra parte in modo diffuso o speculare. La luce riflessa dal campione viene catturata dall'obiettivo, passa allo specchio parzialmente argentato per arrivare nella testa binoculare dove è inviata o agli oculari o allo strumento di acquisizione di immagini. È importante notare che, in questi sistemi a luce riflessa, l'obiettivo svolge una duplice funzione:



Figura 3.6 – Beam splitter, specchio con superficie parzialmente argentata¹⁸.

nel percorso verso il basso condensa le onde in modo propriamente allineato, mentre nel percorso verso l'alto forma l'immagine che sarà visualizzata agli oculari.

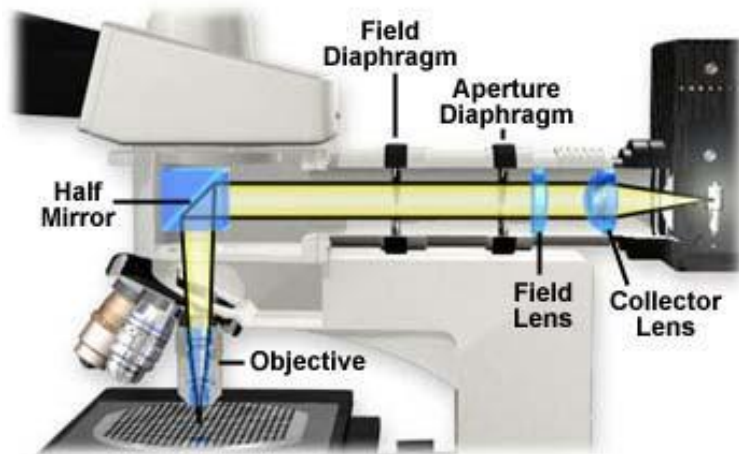


Figura 3.7 – Illustrazione nel dettaglio del percorso ottico della luce¹⁹.

Le sorgenti luminose generalmente utilizzate presentano una potenza tra i 20 e i 100 W, e sono lampade alogene o a Tungsteno per energie più elevate²⁰.

Per l'analisi sperimentale è stato utilizzato il microscopio LEICA DM4000 M²⁰ (in figura 3.8), con software di gestione immagini e dati: LEICA IM500 Versione 4.0 Release 117.

Lo strumento è dotato di oculari di equipaggiamento standard di ingrandimento 10x, di lampada alogena da 100W, di revolver porta obiettivi contenente ingrandimenti pari a 5x, 10x, 20x e 50x. Il tavolino portaoggetti è controllato meccanicamente: il campione può essere traslato negli assi x e y e l'intero piano può essere alzato o abbassato con un meccanismo di messa a fuoco a vite micrometrica.



Figura 3.8 – Leica DM 4000M dotato di telecamera Leica DFC280²⁰.

Le schiume poliuretaniche sono state trattate come suggerito da Robertson et al.²¹, con l'ausilio di un paio di pinzette e di un bisturi affilato, allo scopo di ottenere sezioni delle dimensioni più piccole possibili compatibilmente con la loro consistenza. I campioni sono stati montati su dei vetrini portaoggetti, dispensando con un bastoncino di vetro circa 0.5 mL di mezzo di montaggio medio-rapido per microscopia^α sul vetrino in posizione orizzontale, in modo da riempire lo spazio tra il vetrino portaoggetti e il vetrino coprioggetti. Non appena il campione è stato permeato da una soluzione omogenea, si è coperto attentamente con un vetrino coprioggetti pulito facendo in modo che non si

^α Merck n. art. 1.07961 Neo-Entellan®; Indice di rifrazione (20°C) = 1.490 - 1.500; Densità (4°C/20°C) = 0.94 - 0.96 g/cm³; Viscosità (20°C) = 250 - 600 mPas

formassero bolle d'aria. Infine, si è lasciata riposare la sezione in posizione orizzontale per circa 20-30 minuti fino a quando si è indurita ed è stata pronta per l'analisi al microscopio. Questa operazione ha comportato alcune difficoltà nell'ottenimento di strati di campione sufficientemente fini per l'elevata porosità dei reperti in esame. Per questo alcuni vetrini sono caratterizzati dalla presenza di piccole bolle d'aria. Il metodo riscontrato più efficace prevede la disposizione della porzione di schiuma sul vetrino, il riposo della goccia di solvente su di esso per circa un minuto in attesa di uniformità, l'appoggio del coprivetrino e infine l'applicazione di un peso uniforme.

Queste operazioni sono finalizzate ad ottenere una distribuzione uniforme del solvente e ad allontanare, per quanto più possibile, le bolle d'aria.

4. Spettroscopia infrarossa²²⁻²⁴

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica molto utile poiché permette di identificare composti incogniti valutando le frequenze vibrazionali caratteristiche dello spettro. Dal momento che la maggior parte dei gruppi funzionali organici sono caratterizzati da assorbimenti IR ben definiti e relativamente poco influenzati dal resto della molecola questa tecnica spettroscopica trova ampio impiego nella chimica organica. La radiazione IR eccita gli stati vibrazionali di una molecola, mettendo gli atomi in oscillazione rispetto alle loro posizioni di equilibrio; per assorbire una radiazione IR, una molecola deve subire un cambiamento del momento dipolare netto in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale. Le differenze di energia tra gli stati vibrazionali della maggior parte delle molecole corrispondono alla regione del medio IR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e le transizioni tra questi danno origine a bande di assorbimento ben definite, ognuna delle quali è associata ad un preciso modo vibrazionale della molecola. La tecnica permette di caratterizzare e identificare i campioni: si individuano i gruppi funzionali presumibilmente presenti nel campione analizzato esaminando la zona delle frequenze di gruppo ($3700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) e si confronta la zona di fingerprint ($1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$), all'interno della quale si osservano le vibrazioni dello scheletro specifiche di ogni particolare struttura molecolare.

La riflessione totale attenuata (ATR) rappresenta una delle tecniche più utili per acquisire spettri IR di campioni difficili da trattare come nel caso dei campioni presi in esame; essi, infatti, sono solidi a bassa solubilità. Il campione viene posizionato su un cristallo e la sua distribuzione viene ottimizzata sulla superficie mediante un regolatore girevole di pressione. La radiazione infrarossa incidente viene diretta contro la superficie di contatto tra il campione e il cristallo con un angolo di incidenza superiore all'angolo

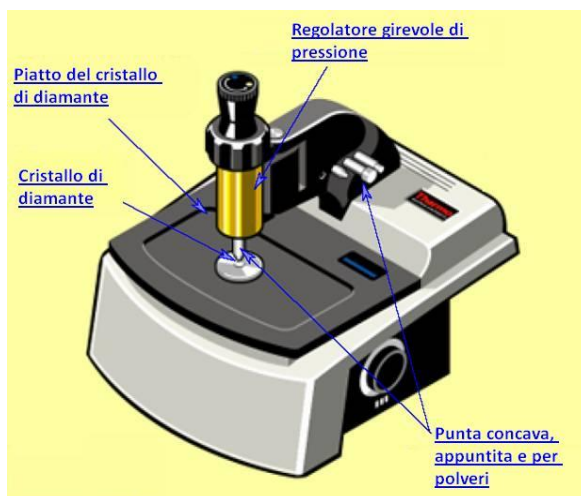


Figura 4.1 – Rappresentazione del dispositivo da posizionare sullo spettrofotometro per acquisire spettri in ATR²⁵.

critico, in modo da avere riflessione totale. Questo processo provoca una cosiddetta “onda evanescente”, che penetra per alcuni micrometri oltre la superficie di contatto all'interno del campione. L'onda evanescente viene attenuata dal campione in corrispondenza di una banda di assorbimento IR, producendo uno spettro a riflessione totale attenuata.

Contrariamente a molte altre tecniche usate nella spettroscopia IR, la radiazione non viene trasmessa attraverso il campione; di conseguenza il campione non deve essere di spessore così limitato da permettere la trasmissione del fascio incidente e i campioni possono essere analizzati nel loro stato originale senza necessità di diluizione per ottenere lo spettro.

I principali vantaggi di questa tecnica sono:

- l'utilizzo del campione tal quale senza necessità di preparazione,
- la velocità di acquisizione,

- la variabilità dello spettro dovuta a operatori diversi ridotta al minimo,
- segnali elevati anche con quantità di campione dell'ordine dei microgrammi.

Tutti vantaggi che ben si applicano alla necessità forense di identificare un campione senza ricorrere a tecniche distruttive o che richiedano elevate quantità di campione.

Quando una radiazione passa attraverso due mezzi con indici di rifrazione differenti, come si vede in figura 4.2, l'angolo con cui la radiazione viene rifratta è descritto dalla legge di Snell:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1)$$

Dove n_1 e n_2 rappresentano gli indici di rifrazione dei mezzi considerati ($n_1 > n_2$) e θ indica l'angolo che il fascio incidente (θ_1) e quello rifratto (θ_2) formano con la normale.

La legge di Snell suggerisce che θ_2 è sempre maggiore di θ_1 finchè quest'ultimo non supera un valore critico θ_c ottenuto secondo la relazione:

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

Per ogni angolo di incidenza superiore a quello critico il fascio verrà riflesso internamente con angolo di riflessione uguale a quello di incidenza.

Qualsiasi materiale che permetta riflessione interna viene chiamato elemento a riflessione interna (IRE) sebbene sia di uso comune, ma non corretto, chiamarlo prisma o cristallo.

In tabella 4.1 sono riportate le scelte più comuni di IRE; il valore dell'indice di rifrazione del secondo mezzo cui si riferiscono i calcoli è di 1.5 (tipico per sostanze organiche).

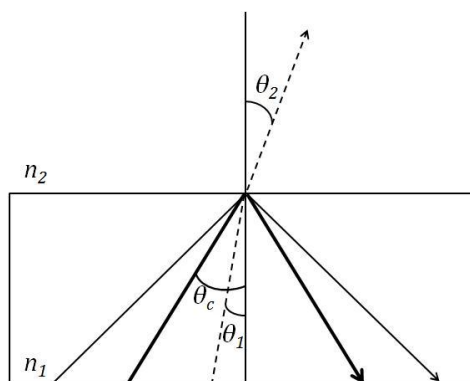


Figura 4.2 – Illustrazione della legge di Snell. Il fascio passa da un mezzo otticamente denso ad uno meno. Si evidenzia un fascio con angolo inferiore a quello critico che viene rifratto (percorso tratteggiato) e un altro con angolo superiore a quello critico che viene riflesso (percorso continuo). In grassetto è riportata la traiettoria relativa all'angolo di incidenza critico²².

Tabella 4.1 – Materiali comuni per esperimenti ATR, con $n_2 = 1.5^{22}$.

Materiale	Indice di rifrazione, n_1	Angolo critico, θ_c (deg)
Argento cloruro (AgCl)	1.90	49
KRS-5, (bromuro di tallio / ioduro di tallio)	2.37	40
Seleniuro di zinco (ZnSe)	2.40	40
Solfuro di zinco (ZnS)	2.2	43
Germanio (Ge)	4.00	22
Silicio (Si)	3.41	26
Diamante	2.41	40

I materiali più comunemente utilizzati in esperimenti ATR sono ZnSe e Ge; il KRS-5 è stato per molto tempo il materiale predominante, ma il suo utilizzo è stato drasticamente ridotto per la sua morbidezza e tossicità; diamante e silicio, infine, stanno aumentando la loro importanza.

Un esperimento ATR consiste nella misura delle variazioni che si osservano su un fascio IR totalmente riflesso internamente che viene a contatto con il campione. Una rappresentazione schematica di cosa avviene è riportata in figura 4.3.

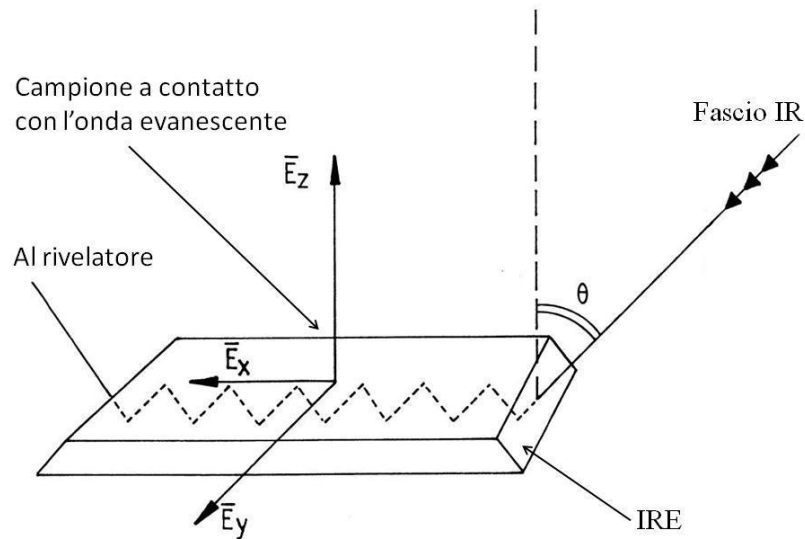


Figura 4.3 – Rappresentazione dell'elemento di riflessione interna (IRE), su cui viene posto il campione, e del percorso della radiazione su di esso. Le componenti del campo elettrico sono mostrate lungo gli assi x, y e z. Il fascio incidente forma un angolo θ rispetto alla normale²³.

Il fascio IR viene inviato su un mezzo ad alto indice di rifrazione che è trasparente alla radiazione IR di interesse. Al di sopra dell'angolo critico θ_c il fascio è completamente riflesso all'interno del mezzo. All'interno del cristallo avvengono molte riflessioni interne totali finché il fascio non esce dal mezzo.

Sebbene il fascio sia confinato nell'IRE bisogna ricordare che ogni fotone possiede un campo elettromagnetico che si propaga perpendicolarmente rispetto alla superficie del mezzo.

Il campo così descritto decade esponenzialmente allontanandosi dalla superficie del mezzo otticamente denso secondo la relazione seguente:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{z}{d_p}} \quad (4)$$

dove \mathbf{E}_0 è il modulo del campo all'interfaccia, z la distanza da essa e d_p la profondità di penetrazione. In altri termini, dalla superficie dell'IRE la radiazione incidente si propaga anche verso il mezzo a contatto con esso, in questo caso il campione.

Il campo che si propaga dalla superficie dell'IRE al mezzo con indice di rifrazione minore viene chiamato evanescente. La velocità con cui tale onda decade dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione. La profondità di penetrazione rappresenta l'effettiva distanza dalla superficie oltre la quale l'onda evanescente interagisce con il campione, può essere approssimata alla distanza dalla superficie in cui il modulo del campo è decaduto fino a $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-1}$ ed è data da:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (5)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente nel vuoto, n_1 l'indice di rifrazione dell'IRE, n_2 quello del campione e θ l'angolo di incidenza.

Tabella 4.2 – Profondità di penetrazione approssimata (μm) a 1000 cm^{-1} , con $n_2 = 1.5^{22}$.

Materiale IRE	Angolo di incidenza		
	30°	45°	60°
Seleniuro di zinco (ZnSe)	Inferiore a θ_c	2.0	1.1
Germanio (Ge)	1.2	0.66	0.51

Esaminando i due materiali utilizzati maggiormente, in tabella 4.2 si può vedere come la profondità di penetrazione per ZnSe è sensibilmente maggiore, come ci si poteva aspettare osservando l'indice di rifrazione maggiore del Germanio. Operando sulla lunghezza d'onda, l'angolo di incidenza e l'indice di rifrazione del materiale è possibile variare la profondità di penetrazione a seconda che si sia interessati ad un'analisi più o meno superficiale del campione.

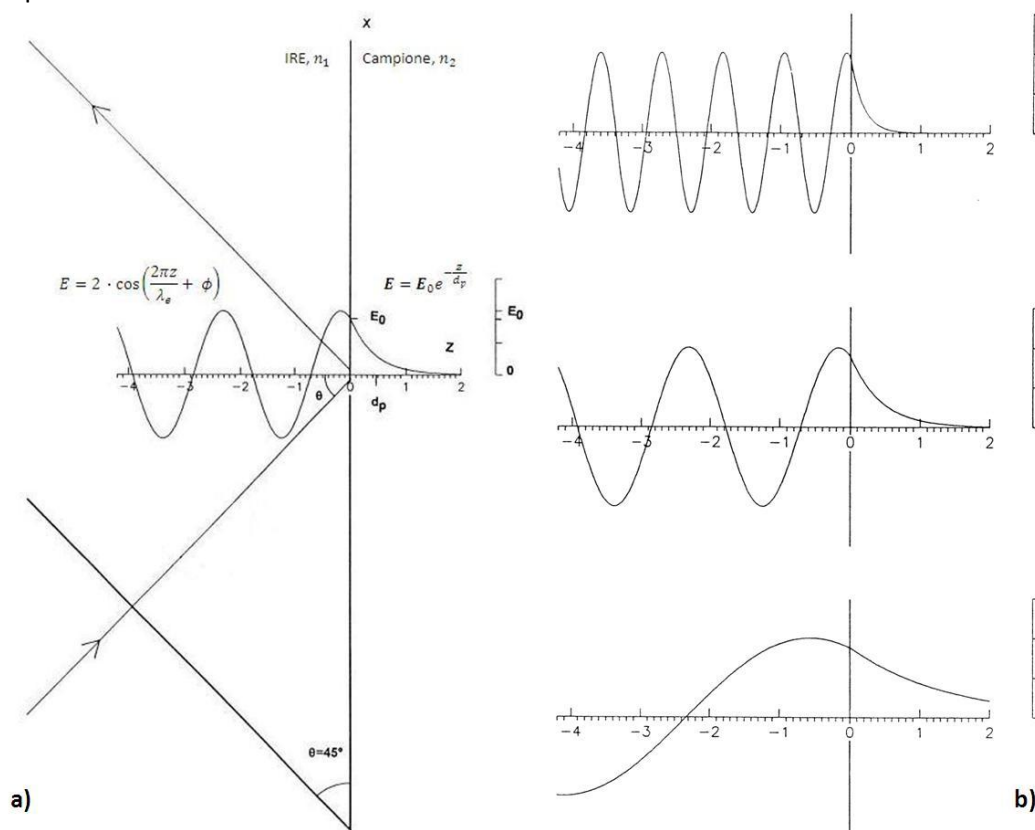


Figura 4.4 – a) Comportamento dell'onda che riflette totalmente nell'IRE fino a quando non decade nel secondo mezzo. b) Dettaglio dell'intensità dell'onda interna e di quella evanescente a 4000 cm^{-1} (in alto), a 1650 cm^{-1} (al centro) e 500 cm^{-1} (in basso)²³.

La figura 4.4a illustra come l'onda evanescente penetri soltanto pochi μm ($0.5 - 5$) dalla superficie dell'IRE verso l'interno del campione. Di conseguenza dev'esserci un buon contatto tra il mezzo otticamente denso ed il campione affinché quest'ultimo possa interagire con la radiazione IR dando origine allo spettro. Nella regione dello spettro infrarosso dove il campione assorbe energia, l'onda evanescente verrà attenuata o alterata. Il rivelatore valuta l'energia attenuata e il sistema può quindi generare lo spettro IR a riflessione totale attenuata.

La figura 4.4b e l'equazione (5) mostrano anche come l'intensità dell'onda e l'interazione con il campione dipendano dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Dal momento che la profondità di penetrazione è legata direttamente alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, gli spettri ATR differiscono da quelli IR a trasmissione dello

stesso materiale, negli spettri ATR si osservano intensità minori a numeri d'onda elevati e intensità maggiori a numeri d'onda bassi. Fortunatamente, il cambiamento delle intensità relative presenta andamento lineare con la lunghezza d'onda, e quindi l'effetto distortivo della variazione di profondità di penetrazione dell'onda evanescente può essere facilmente corretto come indicato in figura 4.5.

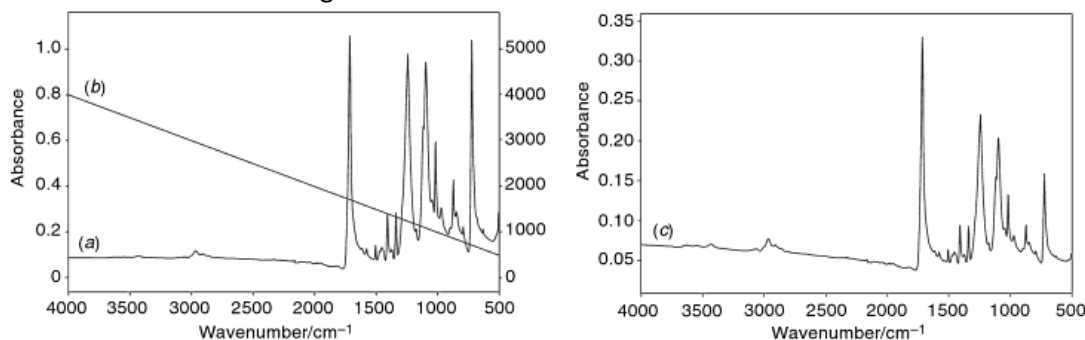


Figura 4.5 – Correzione della profondità di penetrazione di uno spettro IR ottenuto con tecnica ATR di PET. a) spettro acquisito originale; b) funzione correttiva per cui il segnale a) viene moltiplicato; c) spettro corretto riscalato²².

Dopo conversione in assorbanza lo spettro viene semplicemente moltiplicato per il numero d'onda per ottenere uno spettro in cui le intensità relative sono, in prima approssimazione, le stesse degli spettri IR ottenuti in trasmissione come si vede in figura 4.6^{22,26}.

Molti software di gestione di strumentazione FT-IR, come quello utilizzato nel trattamento dei dati ottenuti nel presente lavoro di tesi, consentono la correzione ATR come si vede in figura 4.7. Lo spettro originale mostra intensità minori a numeri d'onda elevati e comportamento opposto a numeri d'onda bassi come descritto in maniera teorica in precedenza. Poiché la tipologia di analisi si colloca in un ambito giudiziario si è scelto di non eseguire tale correzione e lasciare lo spettro tal quale in modo da ridurre al minimo gli interventi che potrebbero sollevare obiezioni di manipolazione dei dati e far percepire l'analisi dei reperti meno oggettiva.

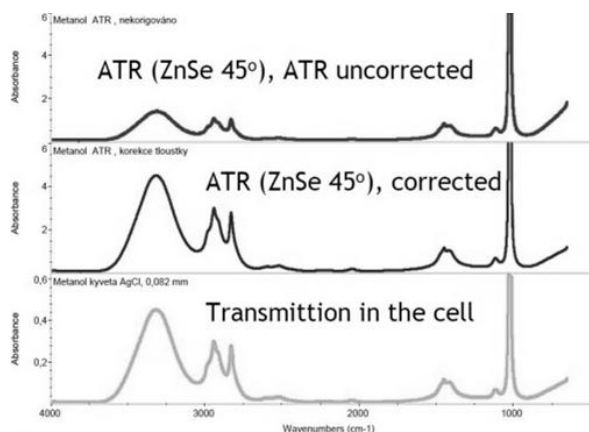


Figura 4.6 – Confronto tra spettri IR ottenuti con tecnica ATR non corretto, corretto e in trasmissione²⁶.

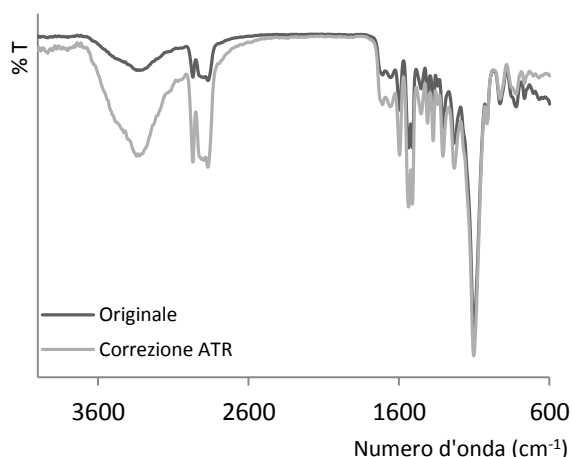


Figura 4.7 – Spettro IR ottenuto con tecnica ATR della schiuma 16 in cui si può osservare la correzione ATR eseguita con Omnic 6.0a.

Per poter disporre i campioni solidi in modo vantaggioso, in molti dispositivi per ATR, l'IRE è montato in modo orizzontale nel compartimento del campione. Sebbene l'angolo di incidenza in molti di essi possa essere variato, l'accessorio Smart Performer impiegato in questo lavoro di tesi utilizza un angolo costante. Un diagramma di un dispositivo simile è riportato in figura 4.8.

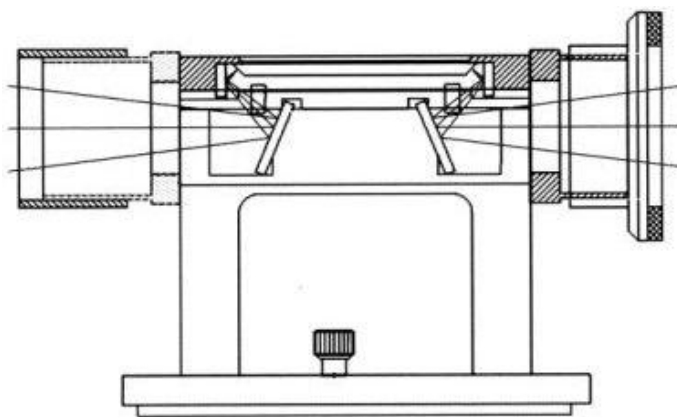


Figura 4.8 – Tipico dispositivo per riflessione totale attenuata orizzontale (HATR) con IRE trapezoidale²².

Si vede che il fascio entrante è diretto verso l'alto e colpisce l'IRE con incidenza normale; il fascio uscente esce in maniera analoga. Poiché i due fasci sono generalmente identici, l'IRE presenta quasi sempre una struttura trapezoidale.

L'analisi sperimentale è stata condotta mediante spettrometro FT-IR – THERMO SCIENTIFIC Nicolet 6700²⁴ (in figura 4.9) equipaggiato con l'accessorio ATR THERMO SCIENTIFIC Smart Performer (IRE: Ge), dotato di lampada globar e un rivelatore semiconduttore MCT (mercurio-cadmio-tellurio). I dati sono stati gestiti con software THERMO SCIENTIFIC Omnic 6.0a.



Figura 4.9 – Spettrometro utilizzato per le acquisizioni²⁷.

Gli spettri sono stati raccolti eseguendo 64 scansioni, a una risoluzione di 4 cm^{-1} , da $600\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. I campioni sono stati analizzati tal quali, senza nessuna preparazione. Ogni acquisizione è stata preceduta dalla raccolta di un background, sul cristallo senza campione.

5. Metodi termici

I metodi termici consentono di determinare le proprietà chimico-fisiche di una sostanza o di un composto al variare della temperatura.

5.1 Calorimetria a scansione differenziale²⁹⁻³¹

La tecnica più diffusa è la calorimetria a scansione differenziale (DSC), tramite la quale si misura la differenza tra i flussi termici attraverso il campione ed un riferimento in risposta ad un programma di temperatura (fasi di riscaldamento, raffreddamento e mantenimento di una temperatura costante o una combinazione di esse). Il tracciato ottenuto (termogramma), che riporta in ascissa la temperatura ed in ordinata il flusso di calore (dH/dt) somministrato ad ogni istante, presenterà un segnale caratteristico in corrispondenza delle transizioni rilevate. La natura di quest'ultima sarà data dalla direzione di sviluppo del picco rispetto alla linea di base (esotermico o endotermico), o come variazione della linea di base (transizione vetrosa).

I termogrammi DSC dei campioni studiati sono stati acquisiti con uno strumento TA Instruments Mod. 2920 (riportato in figura 5.1) basato sulla tecnologia a flusso di calore. Questo particolare modello consente di effettuare un'analisi calorimetrica su qualsiasi campione polimerico: è possibile eseguire misure in atmosfera inerte grazie al collegamento alla camera portacampioni di una corrente di azoto gassoso, inoltre è possibile valutare l'ossidazione dei materiali attraverso il collegamento a correnti di aria.

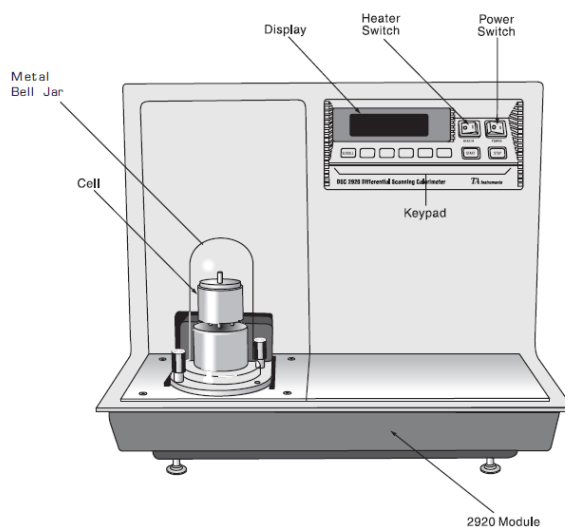


Figura 5.1 – Strumento DSC Mod. 2920 della TA Instruments utilizzato per le misurazioni.³⁶

Come si vede in figura 5.2 la capsula in alluminio che contiene il campione e quella vuota che serve da riferimento poggiano su un disco di costantana (lega al 60% di rame e al 40% di nichel) riscaldato elettricamente. La differenza tra il flusso di calore che attraversa il campione ed il riferimento viene misurata da termocoppie formate dalla giunzione tra la piattaforma in costantana ed i dischi di chromel (insieme di leghe di cromo, nichel e ferro) saldati alla sua faccia inferiore.

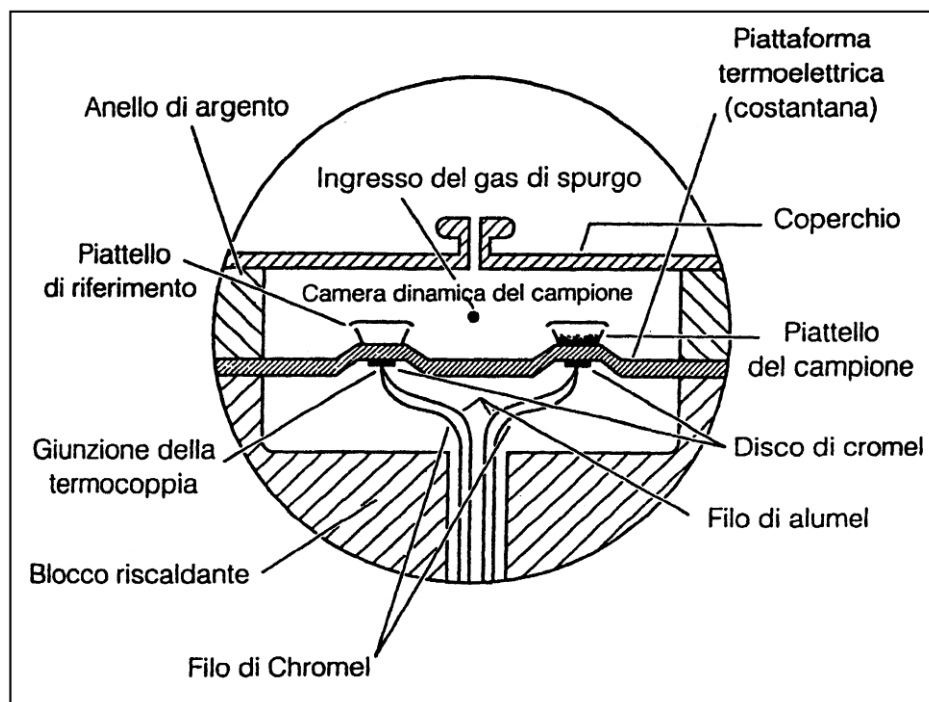


Figura 5.2 – Schema di una cella DSC a flusso di calore³⁷.

Una giunzione chromel/alumel sotto il disco in chromel serve a valutare la temperatura. Un ulteriore sistema di termocoppie applicato al blocco riscaldante in argento assicura un efficace controllo del programma di temperatura impostato. Lo strumento è stato calibrato, sia per quanto riguarda le misure di temperatura sia quelle di entalpia, con indio.

Gli strumenti DSC sono estremamente sensibili, la quantità di campione utilizzato per l'analisi è dell'ordine di 1-3 milligrammi. I campioni sono stati sottoposti a riscaldamento da temperatura ambiente fino a 250 °C alla velocità di scansione: 10 °C/min e i dati ottenuti sono stati gestiti mediante software Universal Analysis – TA instruments, versione 2.5H.

5.2 Termogravimetria²⁹⁻³⁵

La termogravimetria (TGA) consiste nel misurare le variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura. Si ottiene così un diagramma, che riporta la variazione percentuale della massa in funzione della rampa di temperatura impostata. La tecnica risulta adatta per valutare eventi termici che prevedano una variazione in massa del provino, come ad esempio reazioni di ossidazione, decomposizione, sublimazione, adsorbimento, desorbimento e vaporizzazione. Il metodo, però, non è efficace per fenomeni come fusione o cristallizzazione che non comportano variazioni della massa del campione.

Il termogramma evidenzia uno o più gradini in corrispondenza dei quali è avvenuta una delle reazioni precedentemente elencate e da tratti orizzontali che indicano intervalli di temperatura in cui il campione risulta stabile. Mediante software di elaborazione dati è inoltre possibile ottenere la derivata della variazione della massa al variare della temperatura ($\frac{dm}{dT}$). La curva risultante permette di valutare la temperatura corrispondente

alla massima pendenza di ogni gradino. È così possibile separare eventuali reazioni sovrapposte ad un'unica variazione di massa e valutare meglio la similitudine tra diversi termogrammi.

La sola termogravimetria non fornisce informazioni chiare sul meccanismo di degradazione termica perché non consente di analizzare la miscela di gas sviluppati nella combustione. Si può raggiungere questo scopo monitorando in continuo, mediante uno spettrofotometro IR o uno spettrometro di massa accoppiati alla termobilancia, i gas di combustione.

Le analisi termogravimetriche sono state condotte con strumento SDT 2960 Simultaneous DSC – TGA della TA Instruments (vedi figura 5.3), che rende possibile operare in atmosfera controllata di aria o azoto. Lo strumento funziona da bilancia termica ed è costituito da una bilancia analitica disposta orizzontalmente, una fornace per il controllo della temperatura e da un sistema per l'immissione del flusso di gas desiderato. La bilancia è formata da una coppia di bracci paralleli in ceramica (resistenti alle elevate temperature); ad un'estremità, situata all'interno della fornace, è collegato il sistema per la registrazione della temperatura del provino, ossia il portacampione (in ceramica o platino), un sensore in platino ed una termocoppia.

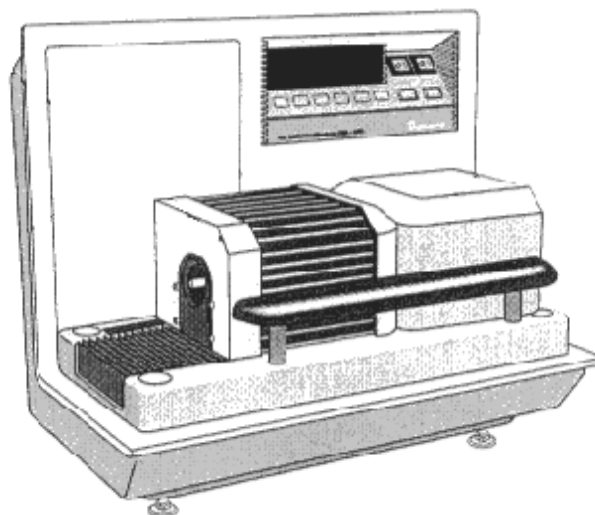


Figura 5.3 – Strumento SDT 2960 Simultaneous DSC – TGA della TA Instruments utilizzato per le misurazioni³⁸.

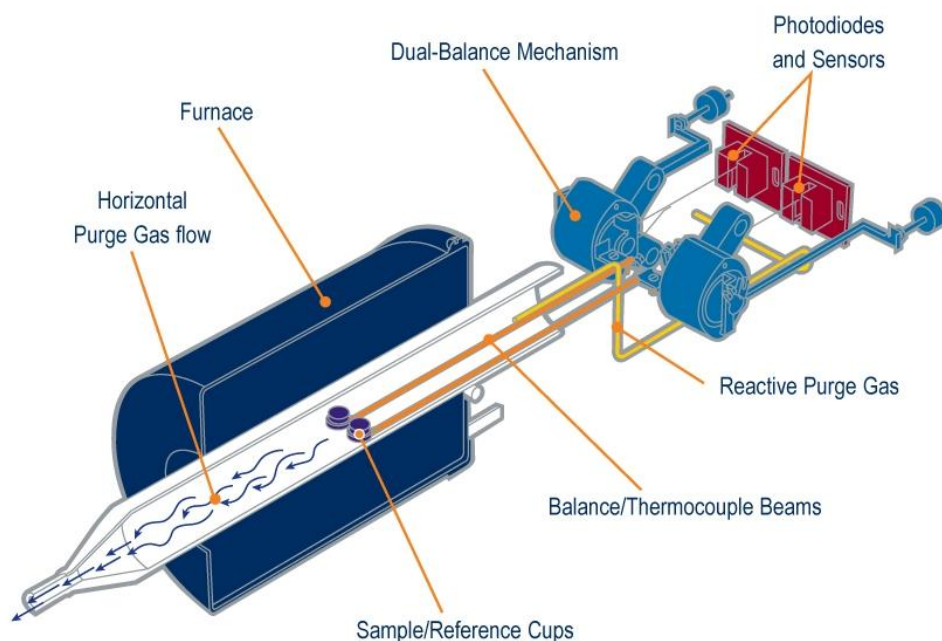


Figura 5.4 – Schema del dispositivo per analisi termogravimetriche³⁹.

Come si vede in figura 5.4 uno dei due portacampioni rimane vuoto e funge da riferimento, mentre il secondo ospita pochi milligrammi di campione. All'estremità opposta, isolata dalla

fornace onde evitare dilatazioni termiche dei componenti che comporterebbero errori di misura, è situato il sistema di misurazione delle variazioni di massa. La posizione di ciascun braccio è controllata mediante un sistema ottico, costituito da una sorgente di luce infrarossa e da un fotodiode. Un cambiamento di massa del campione in esame comporta un'inclinazione del braccio; a causa dello sbilanciamento rispetto al riferimento si verifica una variazione della quantità di luce che raggiunge il fotosensore. Un flusso di corrente viene quindi generato per innescare un meccanismo che porta i due bracci paralleli ed orizzontali; la quantità di corrente necessaria per tale correzione è una misura diretta della variazione in massa del campione.

Simultaneamente alla registrazione della curva relativa alla variazione in massa percentuale, le due termocoppie permettono l'acquisizione del corrispondente diagramma di calorimetria a scansione differenziale ($\frac{dH}{dT}$ contro T), assicurando così un'analisi termica più dettagliata.

La calibrazione dello strumento viene effettuata per la temperatura, la massa e il segnale DSC. Per la temperatura si utilizzano come standard metalli a punto di fusione noto quali zinco (419.6 °C) e indio (156.6 °C); per la massa vengono eseguite alcune misurazioni in condizioni note (bilancia vuota o con pesi di massa nota). Il segnale DSC, infine, viene regolato con i portacampioni vuoti e con zaffiro come standard.

Lo strumento permette di impostare scansioni di temperatura fino a 1500 °C, con velocità di riscaldamento da 0.1 a 100 °C/min; la sensibilità della bilancia è pari a 0.1 µg.

Le condizioni sperimentali scelte nella presente trattazione consistono in rampe di temperatura da quella ambiente a 700 °C con una velocità di 10 °C/min con flusso di ossigeno.

In figura 5.5 è riportato un esempio di termogramma ottenuto mediante lo strumento appena descritto che permette di valutare sia la termogravimetria sia la relativa derivata e l'andamento della calorimetria a scansione differenziale.

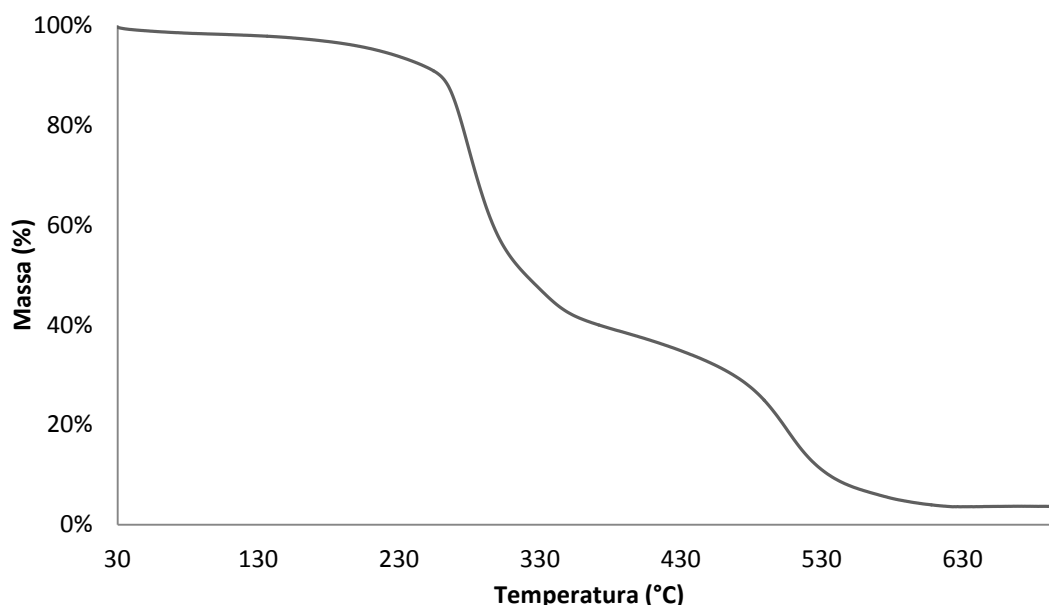


Figura 5.5a – Risultati sperimentali ottenuti mediante SDT 2960 DCS – TGA per la schiuma 29.

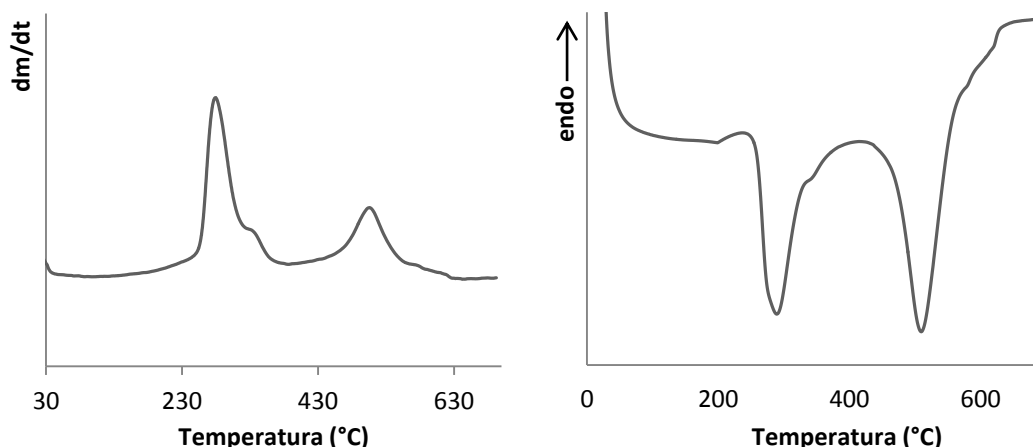
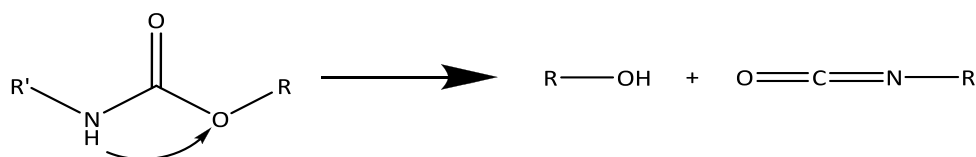


Figura 5.5b – Risultati sperimentali ottenuti mediante SDT 2960 DCS – TGA per la schiuma 29.

5.3 Meccanismo di degradazione termica del poliuretano

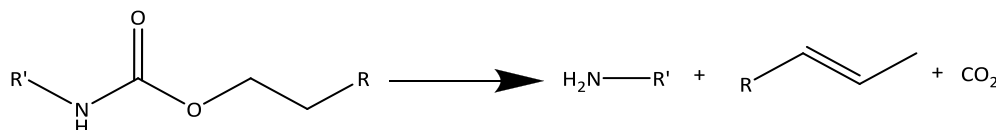
Sottoposto a riscaldamento il poliuretano tende a rigenerare i reagenti di partenza. Il meccanismo generale di decomposizione è caratterizzato da tre percorsi principali per la degradazione iniziale del legame uretanico^{29,32}:

- I. Dissociazione in alcol e isocianato



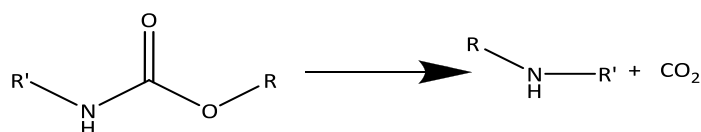
Si tratta di una reazione che coinvolge un trasferimento dell'idrogeno N-H all'ossigeno uretanico. Di conseguenza la stabilità termica di questi polimeri è relativamente bassa a prescindere dalla presenza di unità alifatiche o aromatiche lungo la catena polimerica.

- II. Dissociazione in ammina primaria, olefina e anidride carbonica



Si tratta di una reazione di decomposizione alternativa (o parallela) che coinvolge la formazione di un'ammina aromatica, di un'olefina terminale e di anidride carbonica.

- III. Formazione di ammina secondaria con eliminazione di anidride carbonica



Questa reazione procede probabilmente mediante stato di transizione a quattro membri e il prodotto immediato è costituito da un'ammina secondaria.

I poliuretani degradano a basse temperature (200-300 °C) con formazione di residui senza azoto e di residui a base di azoto contenenti fumi gialli. Con l'aumentare della temperatura i residui si decompongono poi in composti più piccoli e i fumi a base di azoto producono acido cianidrico e acetonitrile.

Molti autori riportano la formazione di composti contenenti azoto, quali acetonitrile, acrilonitrile, propionitrile, pirrolo e, piridina, anilina, benzonitrile e fenil-isocianato, durante la decomposizione termica come si può vedere nello schema riportato in figura 5.6.

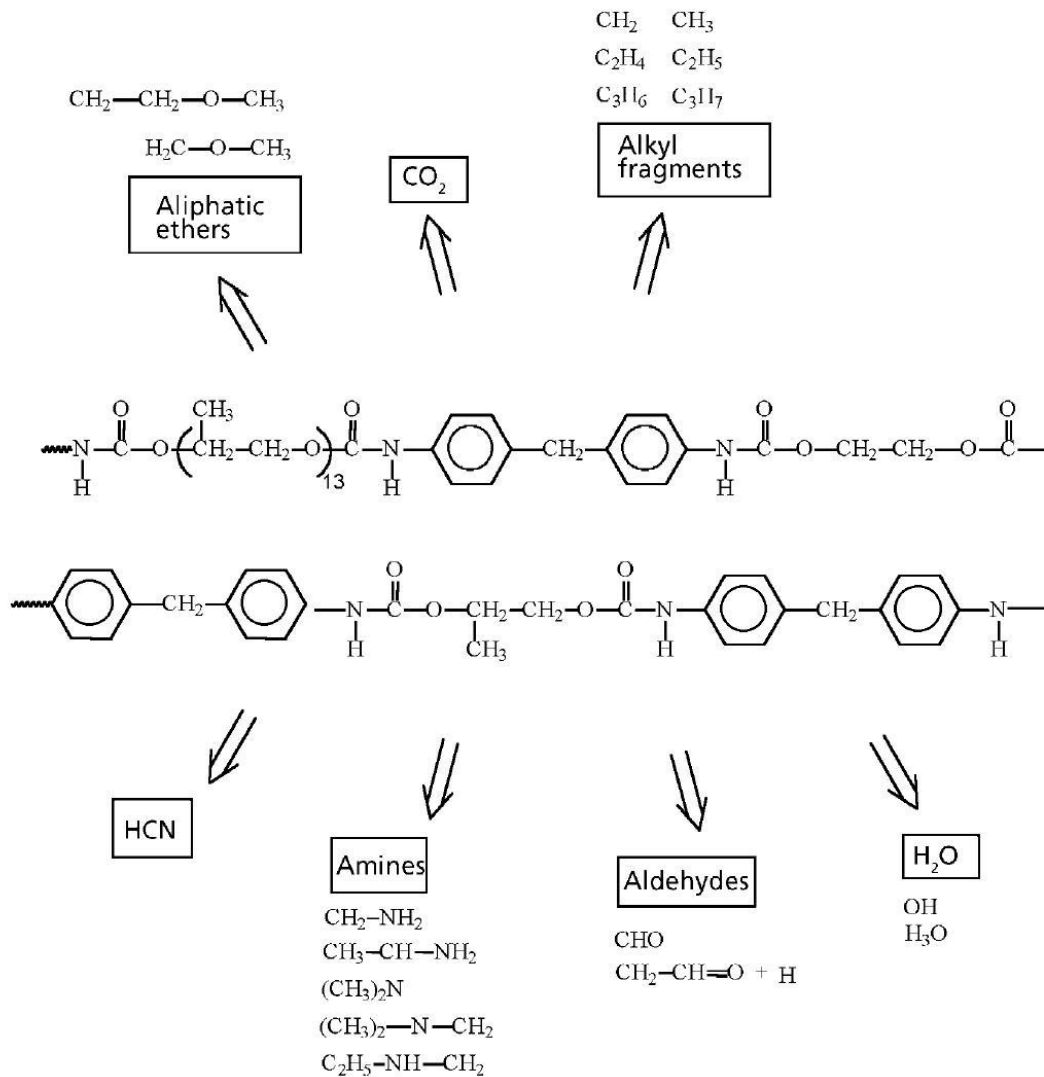
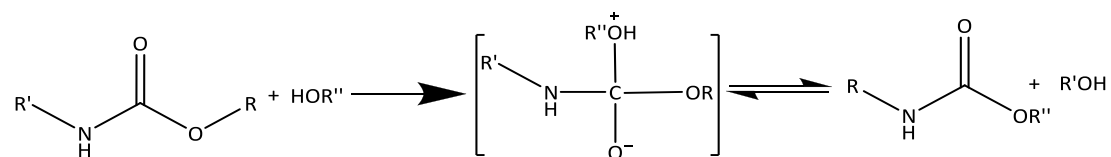
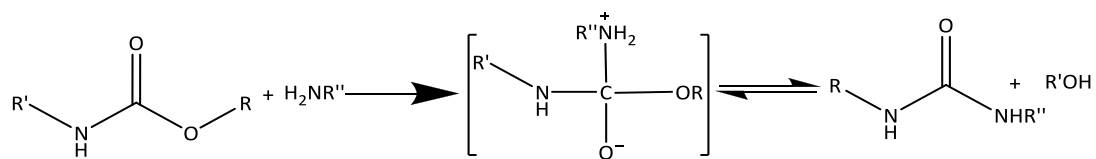


Figura 5.6 – Prodotti di decomposizione termica del poliuretano²⁹.

I prodotti così ottenuti, riportati nelle reazioni precedenti, possono reagire a loro volta come si può vedere nelle reazioni seguenti:





I meccanismi riportati si riferiscono alle condizioni ossidative. Nel caso in cui si scegliesse l'atmosfera inerte come ambiente di reazione si avrebbe un'iniziale depolimerizzazione a cui seguirebbero successive reazioni di decomposizione dei singoli monomeri. Queste reazioni portano alle stesse classi di prodotti ottenuti in ambiente ossidante ma con ordine invertito⁴⁰⁻⁴².

6. Risultati e discussione

6.1 Origine dei campioni studiati

Nella scelta di schiume che potessero rivelarsi utili allo scopo del progetto di tesi, è stata concentrata la ricerca su oggetti di uso quotidiano le cui imbottiture fossero presumibilmente costituite da poliuretano espanso o su articoli di cui questo potesse essere l'unico componente, o comunque quello principale. In tabella 6.1 sono riportati i campioni raccolti.

Tabella 6.1 – Elenco schiume analizzate e relativa origine.

Origine		Origine	
Schiuma 01	Imbottitura sedia	Schiuma 26	Imballaggio
Schiuma 02	Imbottitura sedia	Schiuma 27	Imbottitura sella bici
Schiuma 03	Imbottitura sedia	Schiuma 28	Imballaggio
Schiuma 04	Imbottitura sedia	Schiuma 29	Imbottitura sella bici
Schiuma 05	Imbottitura sedia	Schiuma 30	Imballaggio
Schiuma 06	Imballaggio	Schiuma 31	Imbottitura sella motorino
Schiuma 07	Imbottitura sedia	Schiuma 32	Imballaggio
Schiuma 08	Imbottitura sella bici	Schiuma 33	Imballaggio
Schiuma 09	Imballaggio	Schiuma 34	Imbottitura sella motorino
Schiuma 10	Imbottitura fasciatoio	Schiuma 35	Imballaggio
Schiuma 11	Spugna	Schiuma 36	Imballaggio
Schiuma 12	Spugna	Schiuma 37	Imballaggio
Schiuma 13	Spugna	Schiuma 38	Imballaggio
Schiuma 14	Spugna	Schiuma 39	Imballaggio
Schiuma 15	Imballaggio	Schiuma 40	Imballaggio
Schiuma 16	Imbottitura sella bici	Schiuma 41	Guaina rivestimento tubo
Schiuma 17	Imbottitura sedia	Schiuma 42	Imballaggio
Schiuma 18	Imballaggio	Schiuma 43	Guaina rivestimento tubo
Schiuma 19	Imbottitura sedia	Schiuma 44	Imbottitura sedia
Schiuma 20	Imbottitura sedia	Schiuma 45	Isolante impianto aerazione automobile
Schiuma 21	Imbottitura sella motorino	Schiuma 46	Imballaggio
Schiuma 22	Imbottitura sella bici	Schiuma 47	Imballaggio
Schiuma 23	Imbottitura sedia	Schiuma 48	Imballaggio
Schiuma 24	Imbottitura sedia	Schiuma 49	Imballaggio
Schiuma 25	Imbottitura sella motorino		

Le schiume 38 e 46 costituiscono il medesimo riempitivo per imballaggio di prodotti chimici della stessa marca, ma provenienti da due scatole diverse. Questa coppia è stata inserita per confermare l'eventuale similitudine. Tra gli altri, concentriamo per un momento l'attenzione sul campione 45: molto interessante perché rappresenta una schiuma fuoriuscita dall'impianto di aerazione di un'automobile. Questo reperto è molto significativo poichè suggerisce un inatteso meccanismo di trasferimento senza contatto diretto, che può verificarsi nel compimento di diversi crimini, come rapimenti, furti,

ritrovamenti di vittime all'interno di automobili, ecc... Esso presenta anche la peculiarità di essere molto appiccicoso, proprietà che ben si coniuga con il trasferimento del reperto. Il tipo di utilizzo delle schiume analizzate è riassunto in tabella 6.2.

Tabella 6.2 – Riepilogo quantità schiume per utilizzo finale.

Utilizzo finale	Quantità
Imbottiture	22
Imballaggi	20
Spugne	4
Altro	3

6.2 Osservazione al microscopio ottico

Il microscopio ottico rende possibile la valutazione morfologica dei campioni in esame. L'osservazione, nella sua fase iniziale, è stata rivolta all'intera gamma di campioni con l'intento di trovare e selezionare determinate caratteristiche che potessero risultare utili a differenziare una tipologia di schiuma da un'altra, sfruttando i diversi ingrandimenti (5x, 10x, 20x e 50x) in dotazione al microscopio in uso.

Le caratteristiche morfologiche su cui è stata posta attenzione sono riportate nell'elenco seguente:

- 1) Colore generale,
- 2) Densità del reticolo,
- 3) Tipo di reticolo,
- 4) Presenza di pigmenti o coloranti.

Per ogni caratteristica si riportano alcune immagini significative che permettono di capire la variabilità della proprietà illustrata e un aerogramma che rappresenta la distribuzione di tale caratteristica e quindi l'attitudine della proprietà considerata a fungere da fattore di discriminazione.

1. Colore generale

Un esame sommario ha reso possibile, considerando sezioni di medesimo ingrandimento, una prima distinzione sulla base del colore generale, come mostrato nelle figure 6.1 e 6.2. Questo ha permesso una suddivisione dei campioni in cinque categorie principali; ognuna di queste include schiume di colori simili senza distinguere i campioni sulla base di piccole variazioni di tonalità. Qualora il filamento presenti un colore diverso da quello della schiuma, ad esempio filamento nero e interno arancio, il colore viene definito nero + arancio.

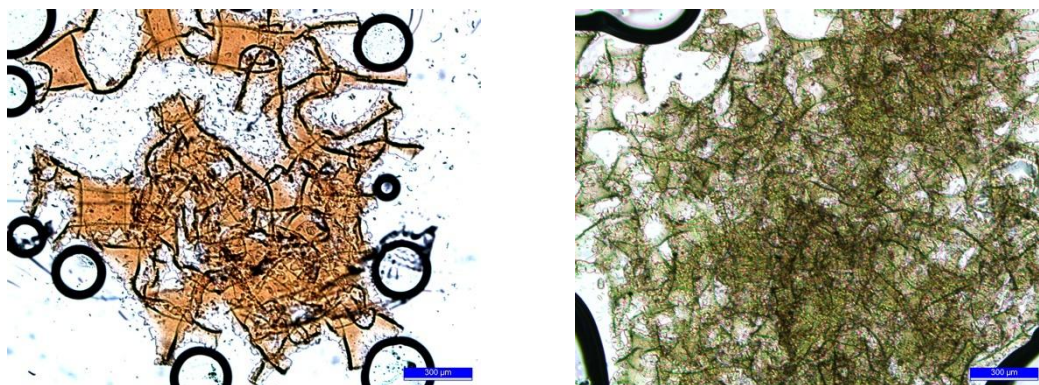


Figura 6.1 – Sezioni provenienti dalla schiuma 01 (sx) e 32 (dx), che evidenziano un colore generale diverso, ad un ingrandimento di 5x.

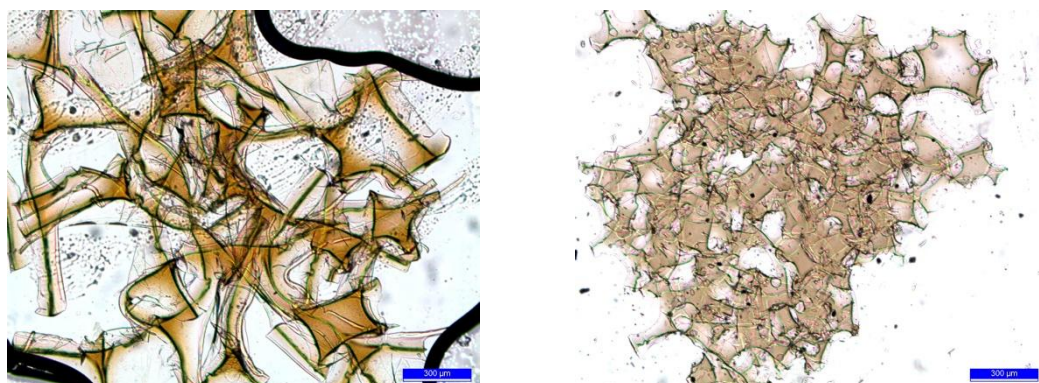
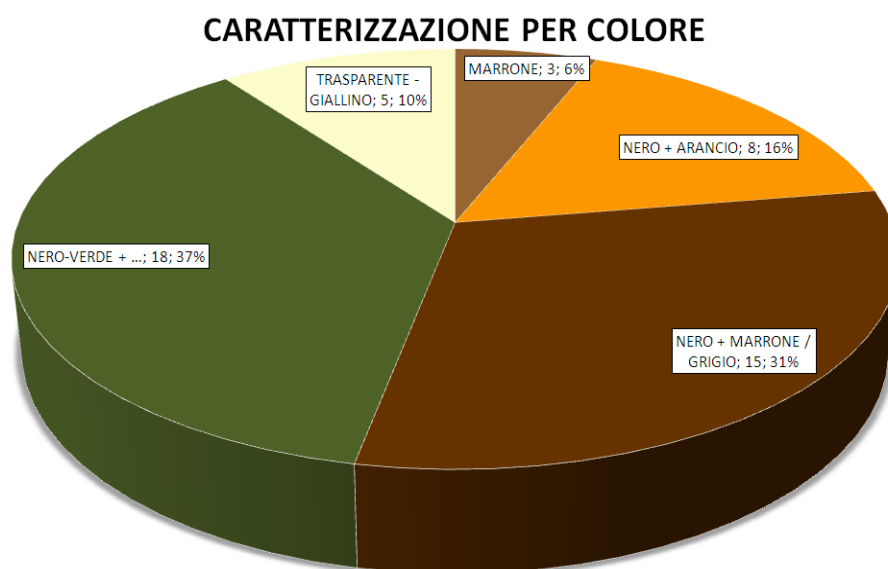


Figura 6.2 – Sezioni provenienti dalla schiuma 14 (sx) e 31 (dx), che evidenziano un colore generale diverso, ad un ingrandimento di 5x.



2. Densità del reticolo

Alcune delle schiume esaminate presentavano numerose cavità mediamente di piccole dimensioni, mentre altre erano contraddistinte da una morfologia più aperta, con un numero minore di cavità di grandezza maggiore. Dapprima si sono definite qualitativamente tali densità come fitta, media o ampia.

Mediante software di analisi d'immagine IM500, poi, si è proceduto alla misura delle dimensioni tipiche delle celle presenti nel reticolo in modo da ottenere un'informazione più oggettiva. Per ciascuna schiuma sono state raccolte 20 misure della diagonale maggiore delle celle (come si vede in figura 6.3) che sono state successivamente mediate. È stata quindi proposta la suddivisione in tre classi principali:

- ampia: $x \geq 240 \mu\text{m}$
- media: $150 \mu\text{m} < x < 240 \mu\text{m}$
- fitta: $x \leq 150 \mu\text{m}$

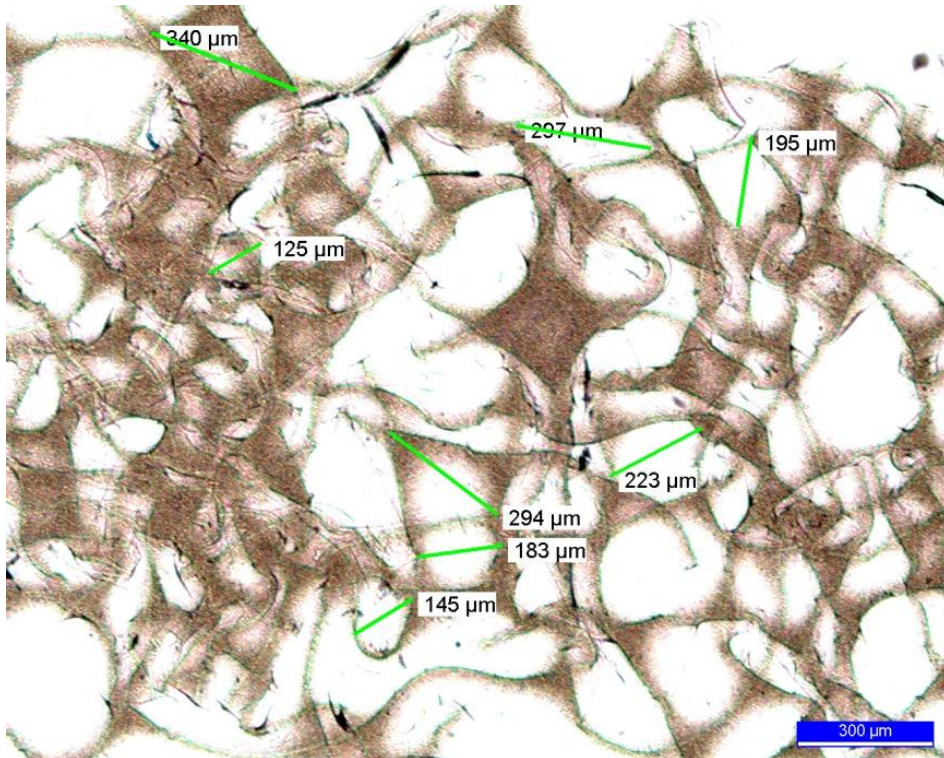


Figura 6.3 – Sezione proveniente dalla schiuma 39, ad un ingrandimento di 5x, le cui dimensioni sono state misurate mediante software IM500.

Si tratta di una distinzione generale che permette solo una prima scrematura dei campioni. Per tutti i campioni, si riporta in tabella 6.3 la media e il rapporto tra la deviazione standard e il valore medio delle misure raccolte. La deviazione standard rappresenta la variabilità delle dimensioni delle celle presenti all'interno del campione. Questa è stata rapportata rispetto alla dimensione media dei pori in quanto, chiaramente essa sarà più grande per campioni di densità ampia rispetto a quelli con densità fitta. Questo rapporto fornisce un'informazione aggiuntiva sull'eterogeneità della distribuzione dei pori.

Esistono poi dei casi border line che si trovano nei pressi del limite tra due classi e che rendono incerta la categorizzazione. Per ovviare a questa situazione sono state rilevate 60, misure per quattro campioni. Per ogni campione è stata calcolata la deviazione standard sui valori medi, ottenendo mediamente che essa vale $17 \mu\text{m}$.

Tale valore, approssimato per eccesso a $20 \mu\text{m}$ è stato usato per definire delle categorie intermedie tra le tre densità iniziali, che comprendessero i casi border line.

Sono state dunque definite le seguenti nuove classi, identificate come segue:

- ampia*: $240 \mu\text{m} \leq x < 260 \mu\text{m}$
- media*: $220 \mu\text{m} < x < 240 \mu\text{m}$
- *media: $150 \mu\text{m} < x < 170 \mu\text{m}$
- fitta*: $130 \mu\text{m} < x \leq 150 \mu\text{m}$

Di conseguenza i campioni appartenenti alla classe *media, ad esempio, in primo luogo non sono stati discriminati né dalla categoria media né da quella fitta. Lo stesso discorso vale per le altre classi asteriscate. In tabella 6.3 sono riassunte le categorie associate a ciascuna schiuma.

Tabella 6.3 – Valori raccolti per la suddivisione in categorie delle schiume poliuretaniche.

	Media	dev.st./ media	Densità reticolo		Media	dev.st./ media	Densità reticolo
Schiuma01	212	22%	Media	Schiuma26	182	34%	Media
Schiuma02	104	17%	Fitta	Schiuma27	156	21%	*Media
Schiuma03	160	35%	*Media	Schiuma28	219	57%	Media
Schiuma04	225	26%	Media*	Schiuma29	100	38%	Fitta
Schiuma05	110	34%	Fitta	Schiuma30	182	37%	Media
Schiuma06	402	23%	Ampia	Schiuma31	181	25%	Media
Schiuma07	205	27%	Media	Schiuma32	120	17%	Fitta
Schiuma08	208	22%	Media	Schiuma33	336	31%	Ampia
Schiuma09	244	40%	Ampia*	Schiuma34	81	26%	Fitta
Schiuma10	184	49%	Media	Schiuma35	175	23%	Media
Schiuma11	97	25%	Fitta	Schiuma36	250	17%	Ampia*
Schiuma12	306	32%	Ampia	Schiuma37	188	41%	Media
Schiuma13	165	22%	*Media	Schiuma38	170	37%	Media
Schiuma14	246	43%	Ampia*	Schiuma39	234	35%	Media*
Schiuma15	186	23%	Media	Schiuma40	324	35%	Ampia
Schiuma16	141	33%	Fitta*	Schiuma41	528	18%	Ampia
Schiuma17	198	30%	Media	Schiuma42	190	46%	Media
Schiuma18	207	16%	Media	Schiuma43	151	37%	*Media
Schiuma19	160	36%	*Media	Schiuma44	118	36%	Fitta
Schiuma20	144	21%	Fitta*	Schiuma45	108	14%	Fitta
Schiuma21	133	23%	Fitta*	Schiuma46	211	51%	Media
Schiuma22	96	28%	Fitta	Schiuma47	299	25%	Ampia
Schiuma23	164	23%	*Media	Schiuma48	255	48%	Ampia*
Schiuma24	141	33%	Fitta*	Schiuma49	214	56%	Media
Schiuma25	118	9%	Fitta				

Come accennato in precedenza la deviazione standard fornisce un'indicazione numerica sulla variabilità delle celle. Questa si può valutare dagli istogrammi sottostanti, in cui è riportata la frequenza di rilevazioni in un determinato intervallo di dimensioni. Gli istogrammi di campioni diversi presentano distribuzioni differenti; si possono inoltre osservare distribuzioni bimodali indicando che la variabilità morfologica delle schiume analizzate è molto rilevante.

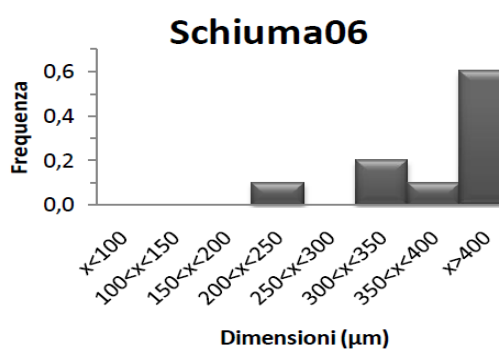
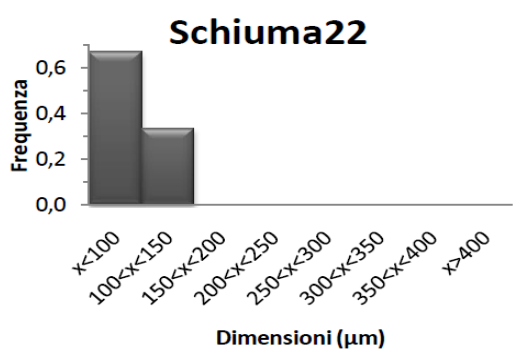
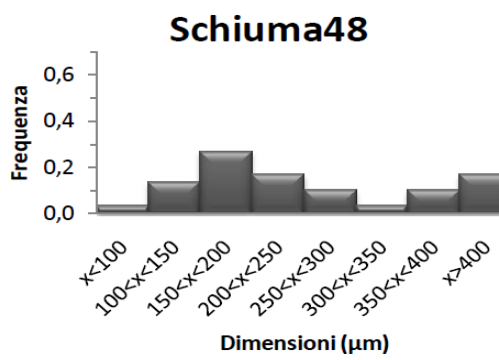
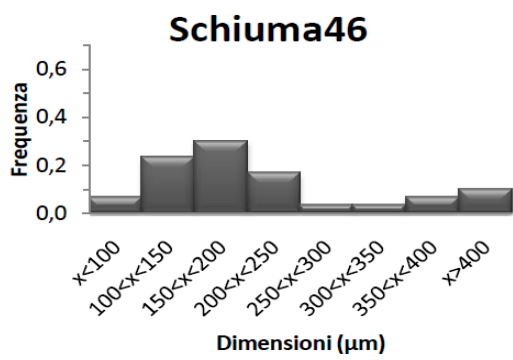
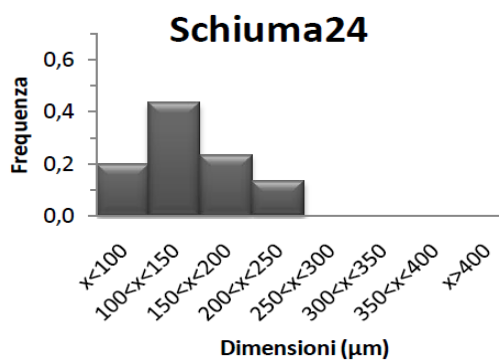
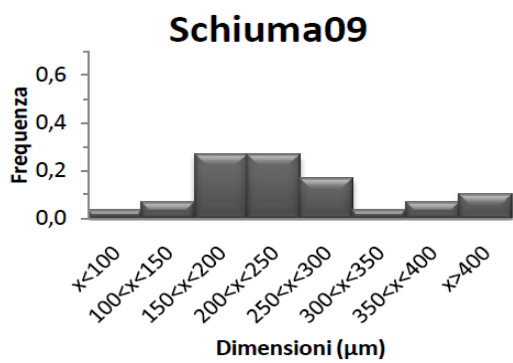
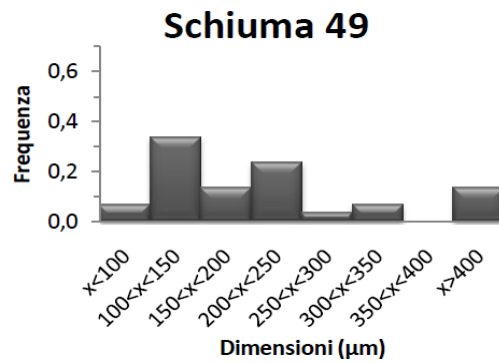
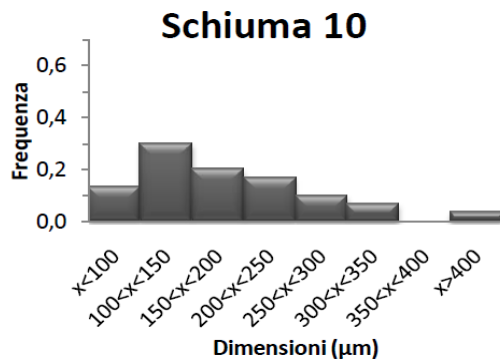
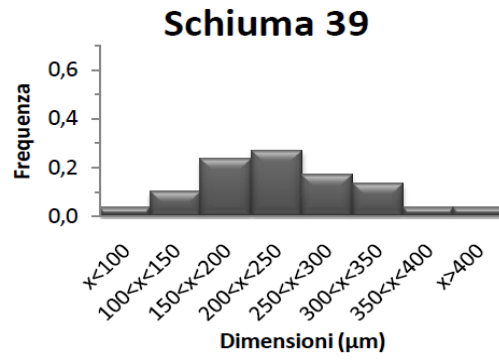
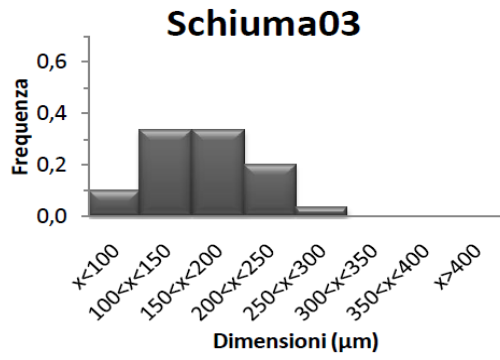


Figura 6.4 – Distribuzione dimensionale di alcune schiume illustrate mediante istogrammi.

È importante sottolineare come raccogliere venti distanze tipiche sia possibile anche su quantità di campione di dimensioni molto piccole, come quelle comuni nella maggior parte dei casi giudiziari.

Al metodo appena descritto con cui sono state suddivise le densità del reticolo, se ne aggiunge un altro con il quale si definisce la frequenza di rilevazioni appartenenti a ciascuna categoria.

Il criterio scelto per suddividere in categorie le schiume con questo secondo metodo consiste nel valutare qual è la categoria che comprende il maggior numero di misure. Come soglia per un'attribuzione certa si è scelto il 75%. In altri termini, per esempio, se oltre il 75% delle misure rientra nella categoria "fitta", il campione verrà considerato "fitto".

Qualora la frequenza massima relativa alle tre categorie fosse stata minore del 75% la schiuma veniva classificata con asterisco. Nel caso della classe "media", l'asterisco è stato posto a sinistra (*media) quando il successivo massimo di frequenza si trovava nella categoria "fitta", viceversa a destra (media*) quando il successivo massimo si trovava nella categoria "ampia". Sulle classi con asterisco valgono le stesse considerazioni riportate per il metodo precedente.

Tabella 6.4 – Valori raccolti per la suddivisione in categorie delle schiume poliuretaniche con il secondo metodo. Le frequenze sottolineate sono quelle che superano il valore critico del 75%.

	Densità del reticolo			1° sistema	2° sistema	
	Media	Fitta ($x \leq 150$)	Media ($150 < x < 240$)			Ampia ($x \geq 240$)
Schiuma 01	212	8%	62%	31%	Media	Media*
Schiuma 02	104	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 03	160	43%	47%	10%	*Media	*Media
Schiuma 04	225	10%	30%	60%	Media*	Ampia*
Schiuma 05	110	70%	30%	0%	Fitta	Fitta*
Schiuma 06	402	0%	0%	<u>100%</u>	Ampia	Ampia
Schiuma 07	205	10%	70%	20%	Media	Media*
Schiuma 08	208	0%	<u>80%</u>	20%	Media	Media
Schiuma 09	244	10%	53%	37%	Ampia*	Media*
Schiuma 10	184	43%	37%	20%	Media	Fitta*
Schiuma 11	97	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 12	306	10%	30%	60%	Ampia	Ampia*
Schiuma 13	165	27%	73%	0%	*Media	*Media
Schiuma 14	246	23%	30%	47%	Ampia*	Ampia*
Schiuma 15	186	30%	60%	10%	Media	*Media
Schiuma 16	141	67%	27%	7%	Fitta*	Fitta*
Schiuma 17	198	30%	50%	20%	Media	*Media
Schiuma 18	207	10%	70%	20%	Media	Media*
Schiuma 19	160	53%	30%	17%	*Media	Fitta*
Schiuma 20	144	60%	40%	0%	Fitta*	Fitta*
Schiuma 21	133	70%	30%	0%	Fitta*	Fitta*
Schiuma 22	96	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 23	164	43%	57%	0%	*Media	*Media
Schiuma 24	141	63%	30%	7%	Fitta*	Fitta*
Schiuma 25	118	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 26	182	37%	43%	20%	Media	*Media

Schiuma 27	156	30%	70%	0%	*Media	*Media
Schiuma 28	219	40%	30%	30%	Media	Fitta*
Schiuma 29	100	<u>90%</u>	10%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 30	182	43%	37%	20%	Media	Fitta*
Schiuma 31	181	20%	70%	10%	Media	*Media
Schiuma 32	120	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 33	336	0%	20%	<u>80%</u>	Ampia	Ampia
Schiuma 34	81	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 35	175	36%	57%	7%	Media	*Media
Schiuma 36	250	0%	33%	67%	Ampia*	Ampia*
Schiuma 37	188	33%	53%	13%	Media	*Media
Schiuma 38	170	37%	47%	17%	Media	*Media
Schiuma 39	234	17%	43%	40%	Media*	Media*
Schiuma 40	324	0%	30%	70%	Ampia	Ampia*
Schiuma 41	528	0%	0%	<u>100%</u>	Ampia	Ampia
Schiuma 42	190	47%	27%	27%	Media	Fitta*
Schiuma 43	151	70%	20%	10%	*Media	Fitta*
Schiuma 44	118	<u>82%</u>	18%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 45	108	<u>100%</u>	0%	0%	Fitta	Fitta
Schiuma 46	211	30%	43%	27%	Media	*Media
Schiuma 47	299	0%	20%	<u>80%</u>	Ampia	Ampia
Schiuma 48	255	17%	37%	47%	Ampia*	Ampia*
Schiuma 49	214	40%	33%	27%	Media	Fitta*

La tabella 6.4 si può definire come una sorta di rappresentazione numerica degli istogrammi riportati in figura 6.4. Questo metodo riduce l'importanza del valore medio, fattore positivo in quanto la media può essere influenzata dalla presenza di anomalie nella distribuzione delle dimensioni.

I due metodi discriminano in modo simile le schiume. Si potrebbe dunque concludere che il primo metodo offre una quantificazione numerica più diretta, mentre il secondo fornisce delle informazioni aggiuntive, come si può riscontrare nelle coppie di schiume riportate di seguito.

Tabella 6.5 – Coppie di schiume simili per dimensione media ma con differenze evidenziate dal secondo metodo.

	Media	dev.st./media	Densità del reticolo		
			Fitta ($x \leq 150$)	Media ($150 < x < 240$)	Ampia ($x \geq 240$)
Schiuma 05	110	34%	70%	30%	0%
Schiuma 44	118	36%	82%	18%	0%
Schiuma 25	118	9%	100%	0%	0%
Schiuma 27	156	21%	30%	70%	0%
Schiuma 03	160	35%	43%	47%	10%
Schiuma 19	160	36%	53%	30%	17%
Schiuma 31	181	25%	20%	70%	10%
Schiuma 30	182	37%	43%	37%	20%

Schiuma 10	184	49%	43%	37%	20%
Schiuma 15	186	23%	30%	60%	10%
Schiuma 46	211	51%	30%	43%	27%
Schiuma 01	212	22%	8%	62%	31%
Schiuma 09	244	40%	10%	53%	37%
Schiuma 14	246	43%	23%	30%	47%

Come si vede in tabella 6.5 alcune coppie apparentemente uguali in base alla dimensione media presentano differenze significative nella distribuzione delle dimensioni dei pori stessi, tali da consentire di discriminare meglio i campioni.

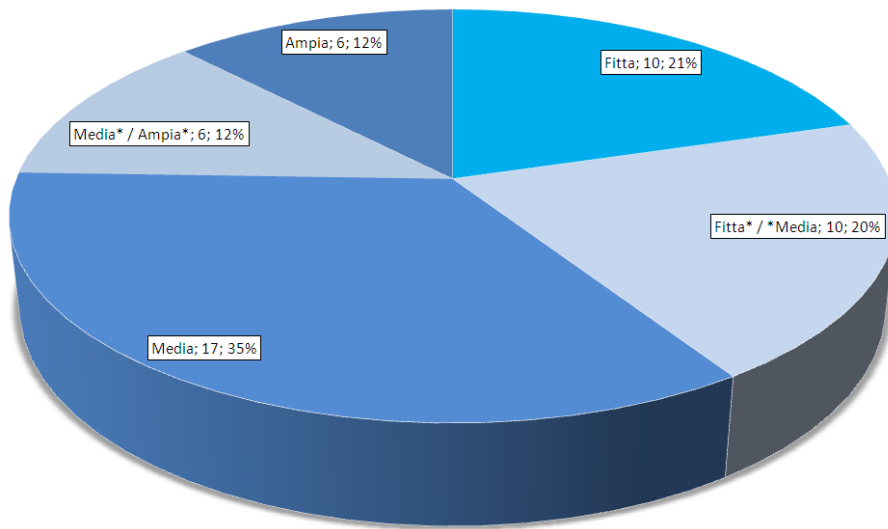
Alcune coppie si presentano anche con valori del rapporto tra deviazione standard e media simili ma presentano frequenze associate ad ogni classe con andamenti diversi.

Alcune coppie mantengono comunque la loro similitudine anche dopo valutazioni più approfondite, come mostrato in tabella 6.6.

Tabella 6.6 – Coppie di schiume simili per dimensione media la cui similitudine è confermata dal secondo metodo.

	Media	dev.st./media	Densità del reticolo		
			Fitta ($x \leq 150$)	Media ($150 < x < 240$)	Ampia ($x \geq 240$)
Schiuma 16	141	33%	67%	27%	7%
Schiuma 24	141	33%	63%	30%	7%
Schiuma 26	182	34%	37%	43%	20%
Schiuma 30	182	37%	43%	37%	20%
Schiuma 49	214	56%	40%	33%	27%
Schiuma 28	219	57%	40%	30%	30%
Schiuma 47	299	25%	0%	20%	80%
Schiuma 38	299	23%	0%	22%	78%

CARATTERIZZAZIONE PER DENSITA' RETICOLO



3. Tipo di reticolo

Successivamente l'attenzione è stata focalizzata sulla presenza di alcuni elementi distintivi, identificati semplicemente come "anelli" e "rombi". Con questa distinzione si intende valutare se la forma dei pori del reticolo sia in prevalenza circolare o rettangolare, come si può vedere in figura 6.5. Questi parametri sono il risultato di differenti processi industriali di produzione. Tra i parametri che influiscono sull'insorgere di tali caratteristiche c'è la velocità di variazione della viscosità del polimero in formazione e la rapidità di sviluppo del gas da parte dell'agente dilatante.

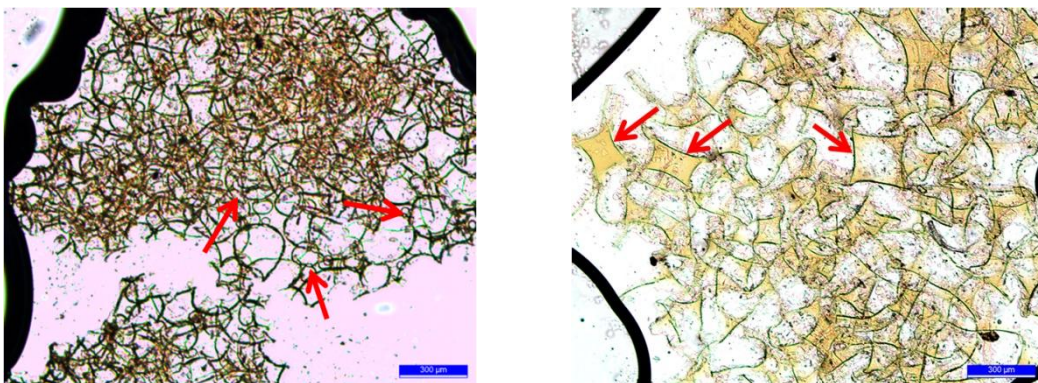
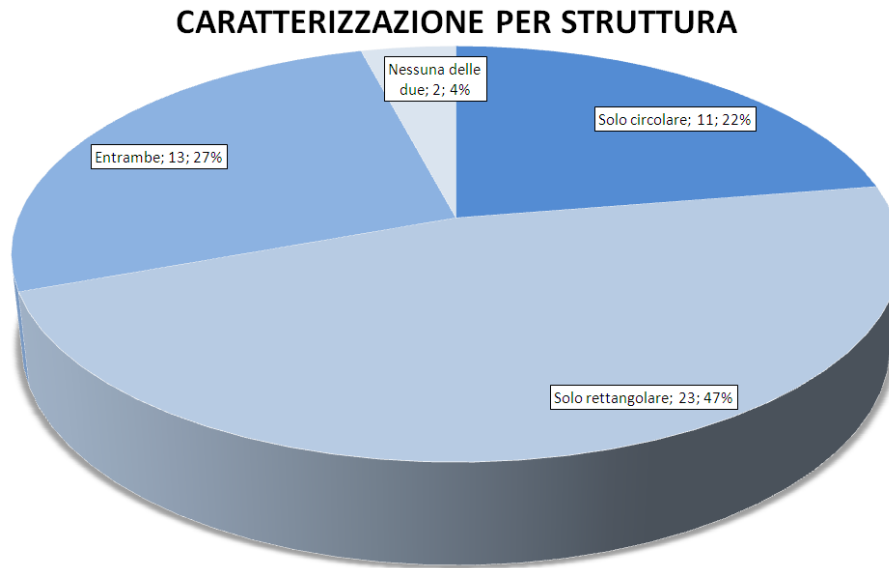


Figura 6.5 – Sezioni provenienti dalla schiuma 22 (sx) e 17 (dx), evidenziano rispettivamente un reticolo prettamente circolare e prettamente rettangolare, ad un ingrandimento di 5x.



4. Presenza di pigmenti o coloranti

Un'osservazione ad alto ingrandimento rivela un ulteriore fattore utile al confronto di schiume simili in prima analisi. Le differenze in questo caso hanno origine in un differente metodo di colorazione durante il processo industriale di produzione. La figura 6.6 (dx) evidenzia l'uso di pigmenti insolubili per conferire la colorazione alla schiuma, mentre nel caso della figura 6.6 (sx) è stato usato un colorante solubile. I coloranti presentano una distribuzione uniforme del colore ben visualizzabile con ingrandimento a 50x. I pigmenti, invece, mostrano delle particelle non disperse che si vedono in maniera più efficace con un ingrandimento a 20x che offre una visione di insieme di tale fenomeno.

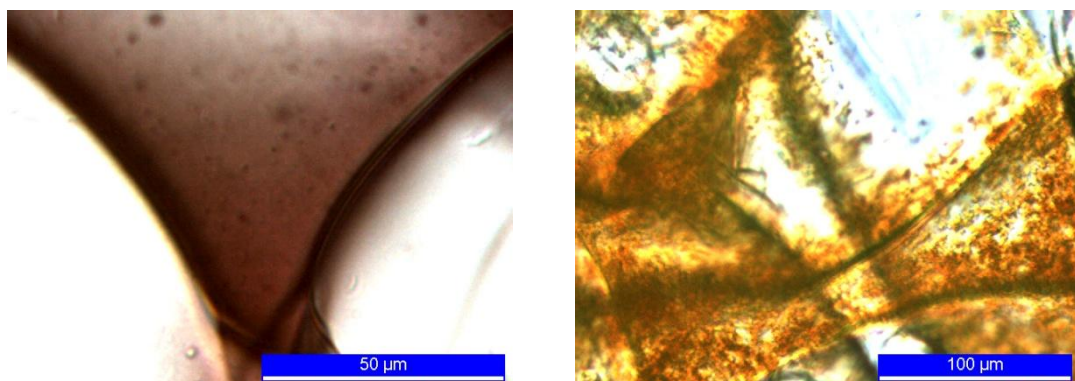
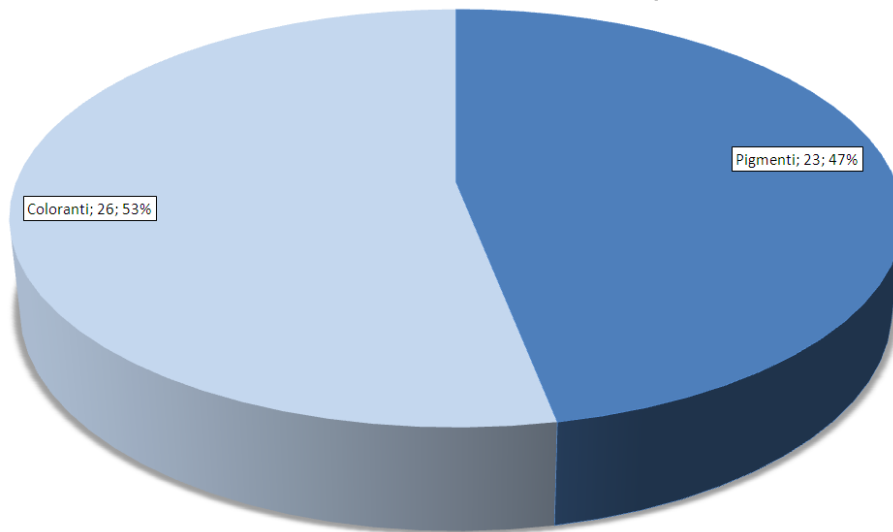


Figura 6.6 – Sezioni provenienti dalla schiuma 36 (sx) e 09 (dx), evidenziano una colorazione mediante coloranti e mediante pigmenti rispettivamente, ad un ingrandimento di 50x e 20x.

CARATTERIZZAZIONE PER COLORANTI / PIGMENTI



Alle caratteristiche elencate si aggiungono due proprietà che si possono valutare come fattori di compatibilità.

Alcuni campioni, infatti, mostrano crepe sulle fibre osservate a ingrandimenti superiori. Può essere assente o presente una scalfittura relativamente leggera o marcata.

Alcuni campioni, inoltre, presentano dei filamenti con qualche ondina, questo fenomeno si ripete all'interno dello stesso campione. Data la scarsa frequenza, inizialmente, si è pensato ad un ulteriore ottimo criterio discriminante. Dopo attente valutazioni, però, si è ipotizzato che la fibra ad ondina potrebbe essere dovuta alle modalità di rottura del campione in quanto si riscontra questa peculiarità in particolare sui bordi del campione.

L'osservazione dell'ondina può considerarsi un fattore di compatibilità aggiuntivo nel caso in cui entrambi i campioni la contengano, ma non un fattore discriminante nel caso si riscontri l'ondina solo su uno dei due. Poiché il campione di origine noto consta normalmente di quantità maggiori e la presenza dell'ondina non è una caratteristica del tutto uniforme, è necessario analizzare più parti dello stesso campione in modo da ottenere una distribuzione statistica dell'ondina all'interno della schiuma. In figura 6.7 sono riportati degli esempi di tali peculiarità, mentre in tabella 6.7 sono elencate le schiume sulle quali sono state riscontrate.

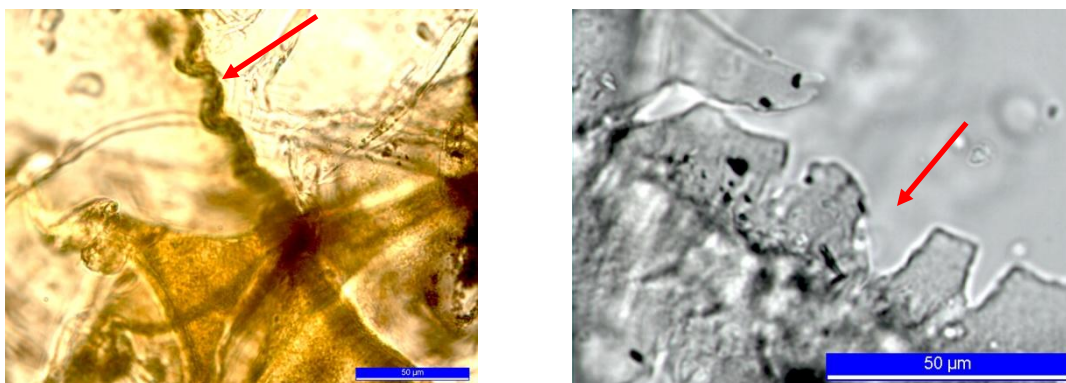


Figura 6.7 – Sezioni provenienti dalla schiuma 12 (sx) e 04 (dx), evidenziano la presenza dell'ondina e della scalfittura rispettivamente, ad un ingrandimento di 50x.

Tabella 6.7 – Schiume su cui è stata riscontrata la scalfittura o l'ondina.

	<u>Scalfittura</u>	<u>Intensità scalfittura</u>		<u>Ondina</u>
Schiuma01	si	media	Schiuma06	si
Schiuma03	si	media	Schiuma12	si
Schiuma04	si	intensa	Schiuma15	si
Schiuma17	si	media	Schiuma36	si
Schiuma19	si	media	Schiuma38	si
Schiuma22	si	debole	Schiuma39	si
Schiuma24	si	debole	Schiuma40	si

Non si è scelto di porre attenzione alla presenza di pori aperti o chiusi poiché all'interno di una porzione di campione alcuni pori sono aperti ed altri no e si è considerata la proprietà di difficile interpretazione.

ANALISI QUALITATIVA AL MICROSCOPIO

Le linee guida per la discriminazione di particelle di schiume poliuretatiche tracciate in precedenza sono state applicate, da un unico operatore e nelle medesime condizioni, rivelando una buona capacità di separazione relativamente a ciascun parametro preso in considerazione.

Le proprietà morfologiche dei campioni sono state raccolte nella tabella sottostante e discriminate secondo le differenze osservate. Le schiume riportate senza spazi tra una riga e l'altra sono state considerate indistinguibili secondo questa tecnica.

Tabella 6.8a – Esiti dell'esame sulle schiume poliuretatiche osservate al microscopio ottico.

CATEGORIA MARRONE						
	<u>Colore</u>	<u>Densità reticolo</u> 1° sistema	<u>Densità reticolo</u> 2° sistema	<u>Pigmenti-coloranti</u>	<u>Anelli</u>	<u>Rombi</u>
Schiuma11	marrone-rossiccia	Fitta	Fitta	coloranti	no	no
Schiuma13	marrone-scuro	*Media	*Media	pigmenti	no	si
Schiuma41	marrone chiaro quasi trasparente	Ampia	Ampia	pigmenti	si	si

Schiume discriminate per colore generale, densità del reticolo, pigmenti/coloranti e tipo di reticolo.

Tabella 6.8b – Esiti dell'esame sulle schiume poliuretatiche osservate al microscopio ottico.

CATEGORIA NERO + ARANCIO						
	<u>Colore</u>	<u>Densità reticolo</u> 1° sistema	<u>Densità reticolo</u> 2° sistema	<u>Pigmenti-coloranti</u>	<u>Anelli</u>	<u>Rombi</u>
Schiuma12	nero + arancio chiaro	Ampia	Ampia*	pigmenti	no	si
Schiuma14	nero + giallo caldo	Ampia*	Ampia*	pigmenti	no	si
Schiuma01	nero + arancio chiaro	Media	Media*	coloranti	no	si
Schiuma18	nero + arancio chiaro	Media	Media*	pigmenti	no	si

Schiuma07	nero + arancio-ocra	Media	Media*	pigmenti	si	si
Schiuma30	nero + arancio smorto	Media	Fitta*	pigmenti	no	si
Schiuma16	nero + arancio-ocra	Fitta*	Fitta*	pigmenti	si	si
Schiuma21	nero + arancio-marrone	Fitta*	Fitta*	pigmenti	si	si

Schiume discriminate per colore generale, densità del reticolo, pigmenti/coloranti e tipo di reticolo. Schiuma 18 discriminata da 12 e 14 per densità reticolo – 2° sistema.

Tabella 6.8c – Esiti dell'esame sulle schiume poliuretatiche osservate al microscopio ottico.

CATEGORIA NERO + MARRONE / GRIGIO						
	<u>Colore</u>	<u>Densità reticolo</u> 1° sistema	<u>Densità reticolo</u> 2° sistema	<u>Pigmenti-coloranti</u>	<u>Anelli</u>	<u>Rombi</u>
Schiuma45	nero+marrone	Fitta	Fitta	coloranti	no	si
Schiuma43	nero + grigio	*Media	Fitta*	coloranti	si	no
Schiuma38	nero + grigio-marrone	Media	*Media	coloranti	si	si
Schiuma46	nero + marrone chiaro	Media	*Media	coloranti	si	si
Schiuma36	nero + grigio-rosa	Ampia*	Ampia*	coloranti	si	si
Schiuma44	nero+marrone	Fitta	Fitta	pigmenti	no	si
Schiuma05	nero + marrone chiaro	Fitta	Fitta*	pigmenti	no	si
Schiuma40	nero + marrone	Ampia	Ampia*	pigmenti	no	si
Schiuma09	nero + rosso	Ampia*	Media*	pigmenti	no	si
Schiuma39	nero + marrone	Media*	Media*	pigmenti	no	si
Schiuma48	nero + marrone chiaro	Ampia*	Ampia*	pigmenti	si	si
Schiuma23	nero + verde-marrone	*Media	*Media	pigmenti	si	no
Schiuma28	nero + marrone-arancio	Media	Fitta*	pigmenti	si	si
Schiuma26	nero + marrone-arancio	Media	*Media	pigmenti	si	si
Schiuma35	nero+marrone	Media	*Media	pigmenti	no	si

Schiume discriminate per colore generale, pigmenti/coloranti, densità del reticolo e tipo di reticolo. Schiume 36, 38 e 46, schiume 48, 26 e 28; schiume 09-35-39-40 discriminate per densità reticolo – 2° sistema.

Tabella 6.8d – Esiti dell'esame sulle schiume poliuretatiche osservate al microscopio ottico.

CATEGORIA NERO - VERDE + ...						
	<u>Colore</u>	<u>Densità reticolo</u> 1° sistema	<u>Densità reticolo</u> 2° sistema	<u>Pigmenti-coloranti</u>	<u>Anelli</u>	<u>Rombi</u>
Schiuma06	nero-verde + arancio pallido	Ampia	Ampia	coloranti	no	si
Schiuma04	nero-verde + giallo trasparente	Media*	Ampia*	coloranti	si	no
Schiuma15	nero-verde + giallino	Media	*Media	coloranti	no	si
Schiuma17	nero-verde + giallino	Media	*Media	coloranti	no	si

Schiuma37	nero-verde + rosetta trasparente	Media	*Media	coloranti	no	si
Schiuma49	nero-verde + marrone	Media	Fitta*	coloranti	no	si
Schiuma31	nero-verde + marroncino chiaro	Media	*Media	coloranti	no	si
Schiuma42	nero-verde + trasparente	Media	Fitta*	coloranti	no	no
Schiuma32	nero-verde + verde	Fitta	Fitta	coloranti	no	si
Schiuma03	nero-verde + giallo trasparente	*Media	*Media	coloranti	si	no
Schiuma08	nero-verde + arancio	Media	Media	coloranti	si	no
Schiuma27	nero-verde + arancio	*Media	*Media	coloranti	si	no
Schiuma22	nero-verde + verde-marrone	Fitta	Fitta	coloranti	si	no
Schiuma34	nero-verde + rosa-verde	Fitta	Fitta	coloranti	si	no
Schiuma33	nero-verde + marrone	Ampia	Ampia	pigmenti	no	si
Schiuma47	nero-verde + trasparente	Ampia	Ampia	pigmenti	si	si
Schiuma10	nero-verde + giallo	Media	Fitta*	pigmenti	no	si
Schiuma19	nero-verde + marrone trasparente	*Media	Fitta*	pigmenti	si	no

Schiume discriminate per colore generale, densità del reticolo + pigmenti/coloranti e tipo di reticolo. Schiume 03-08-22-27-34 e 15-17-31-37-49 discriminate per densità reticolo – 2° sistema.

Tabella 6.8e – Esiti dell’esame sulle schiume poliuretaniche osservate al microscopio ottico.

CATEGORIA TRASPARENTE - GIALLINO						
	<u>Colore</u>	<u>Densità reticolo 1° sistema</u>	<u>Densità reticolo 2° sistema</u>	<u>Pigmenti- coloranti</u>	<u>Anelli</u>	<u>Rombi</u>
Schiuma02	trasparente-giallino	Fitta	Fitta	coloranti	no	si
Schiuma20	trasparente-giallino	Fitta*	Fitta*	coloranti	si	si
Schiuma24	trasparente + verde-arancio	Fitta*	Fitta*	coloranti	si	no
Schiuma25	trasparente giallino	Fitta	Fitta	coloranti	si	si
Schiuma29	trasparente + giallino	Fitta	Fitta	coloranti	si	no

Schiume discriminate per colore generale, densità e tipo di reticolo.

Nella tabella 6.8 è illustrata la suddivisione delle schiume secondo le proprietà osservate. In alcuni casi si è ricorso al secondo metodo di misura del reticolo per discriminare due schiume. In tabella 6.9 è riportato uno dei casi più significativi in cui questo metodo ha fornito informazioni aggiuntive.

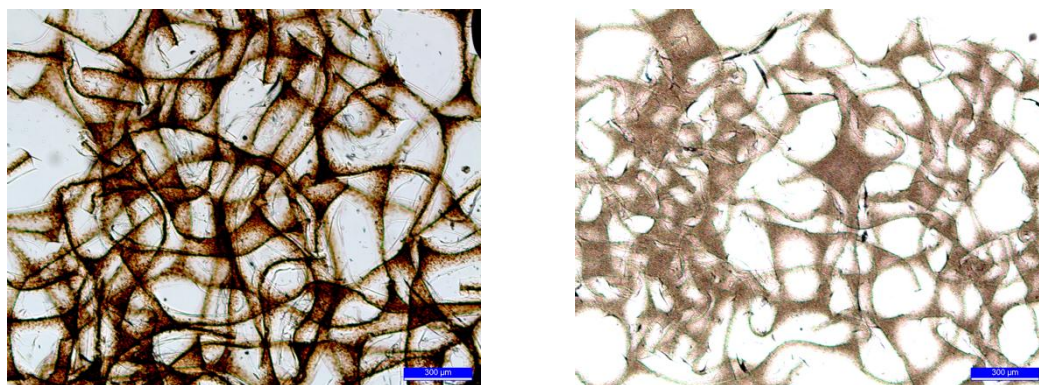


Figura 6.8 – Sezioni provenienti dalla schiuma 09 (sx) e 39 (dx), ad un ingrandimento di 5x. Illustrazione di un esempio di schiume ritenute indistinguibili dall'analisi al microscopio.

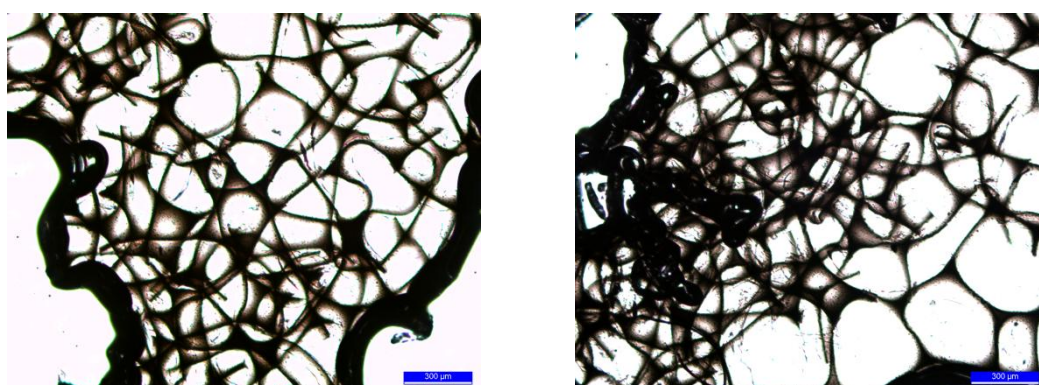


Figura 6.9 – Sezioni provenienti dalla schiuma 26 (sx) e 28 (dx), ad un ingrandimento di 5x. Illustrazione di un esempio di schiume ritenute indistinguibili dall'analisi al microscopio.

Alla luce di tutte queste osservazioni la tecnica può definirsi molto utile per lo scopo che ci si era prefissati, sia perché non distruttiva sia per le informazioni morfologiche piuttosto discriminanti che permette di determinare. Data la quantità elevata di campioni, le osservazioni al microscopio ottico hanno permesso di effettuare una preliminare scrematura. Il confronto delle coppie o piccoli gruppi così creati risulta decisamente più semplice e preciso. L'operazione di scrematura è ad ogni modo uno strumento molto utile anche nel caso reale in quanto ci si potrebbe trovare nella situazione in cui esistano più sospetti a cui sono attribuibili diversi reperti donatori. Questo porrebbe l'operatore in una situazione simile a quella incontrata nel presente lavoro di tesi. L'analisi appena descritta permette una buona discriminazione preliminare utilizzando il microscopio più semplice ed economico, prerogativa di ogni laboratorio di scienza forense. L'attenzione, inoltre, è stata concentrata su pochi parametri significativi e facilmente riconoscibili. Gli aerogrammi riportati per ciascuna proprietà mostrano che i parametri scelti sono in grado di cogliere bene la variabilità dei campioni a disposizione. La distinzione per colore generale e per presenza di pigmenti o coloranti permette una suddivisione generale per poi procedere al particolare osservando la densità e il tipo di reticolo. Quest'ultima proprietà potrebbe sembrare soggettiva, a tal proposito vale la pena ricordare come queste valutazioni si integrino, però, in un percorso che viene vagliato dalle parti e dal giudice. Ove le interpretazioni dovessero risultare non convincenti, ad esempio se si considerano pori circolari quelli che invece sono ictu oculi rettangolari, perderanno validità e significatività a fini probatori.

Parsons et al.⁸ hanno valutato l'attitudine discriminante di tre tecniche microscopiche. Lo stereomicroscopio permette di individuare differenze di colore, struttura e morfologia. A ingrandimenti superiori il microscopio a luce polarizzata permette di determinare se sono stati impiegati coloranti o pigmenti per impartire il colore alla schiuma, ma non permette una chiara distinzione tra schiume di aspetto simile, a causa delle sporadiche proprietà di birifrangenza. Il microscopio comparativo consente infine di confrontare i frammenti di schiume poliuretaniche attraverso luce bianca trasmessa e attraverso luce riflessa mediante filtri blu e ultravioletti. Essi hanno concluso che l'utilizzo di tali tecniche complementari abbiano un grande potenziale per collegare un reperto ad un sospettato.

Sulla base dei dati ottenuti è stato possibile ricavare il potere di discriminazione (PD) della tecnica microscopica. Tale parametro fornisce un'informazione sulla capacità di una tecnica di discriminare oggetti apparentemente simili ed è stato valutato secondo Smalldon e Moffat⁴³ come il rapporto tra il numero di coppie differenziate e il numero totale di coppie possibili all'interno della popolazione considerata:

$$PD = \frac{n_{\text{coppie discriminate}}}{n_{\text{coppie totali}}} = 89.8\%$$

dove il numero di possibili coppie di campioni ($n_{\text{coppie totali}}$) è $[n(n-1)]/2$, con n numero totale di campioni, cioè $(49 \times 48)/2 = 1176$. Il potere di discriminazione è stato calcolato considerando le coppie discriminate come quelle che presentano almeno due valori discordanti. Sulla base dell'analisi al microscopio, è stato discriminato l'89.8% delle possibili coppie di campioni.

6.3 Analisi mediante spettroscopia IR

Il metodo per suddividere i vari campioni mediante spettroscopia IR con metodo ATR ha visto un'iniziale caratterizzazione generale degli spettri IR per poi soffermarsi su alcuni particolari, una volta suddivisi i campioni in categorie principali. La tecnica ATR si è dimostrata molto utile nell'identificazione di schiume di matrice poliuretaniche.

I picchi sui quali è stata posta attenzione sono selezionati e catalogati nelle tabelle 6.10 e 6.11 a cui seguono esempi di spettri relativi nelle figure 6.10 e 6.11. In particolare, si è posta l'attenzione sui segnali identificativi della natura poliuretaniche del campione⁴⁴⁻⁴⁶, che permettono di definire se si tratti di poliestere – uretano o polietere – uretano.

**Tabella 6.10 – Frequenze vibrazionali tipiche di un polietere – uretano⁴⁴⁻⁴⁶.
Con ν stretching, ν^a stretching anti-simmetrico e δ bending.**

Frequenza vib.le tipica	Segnale relativo a:
3327 cm^{-1}	$\nu_{\text{N-H}}$
1731 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ non legato
1702 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ legame H
1640 cm^{-1}	ν_{vinile}
1600 cm^{-1} (con flesso a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$)	ν_{anello}
1534 cm^{-1}	$\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}}$
1225 cm^{-1}	$\nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-O}}$
1110 cm^{-1}	$\nu^a_{\text{C-O-C}}$

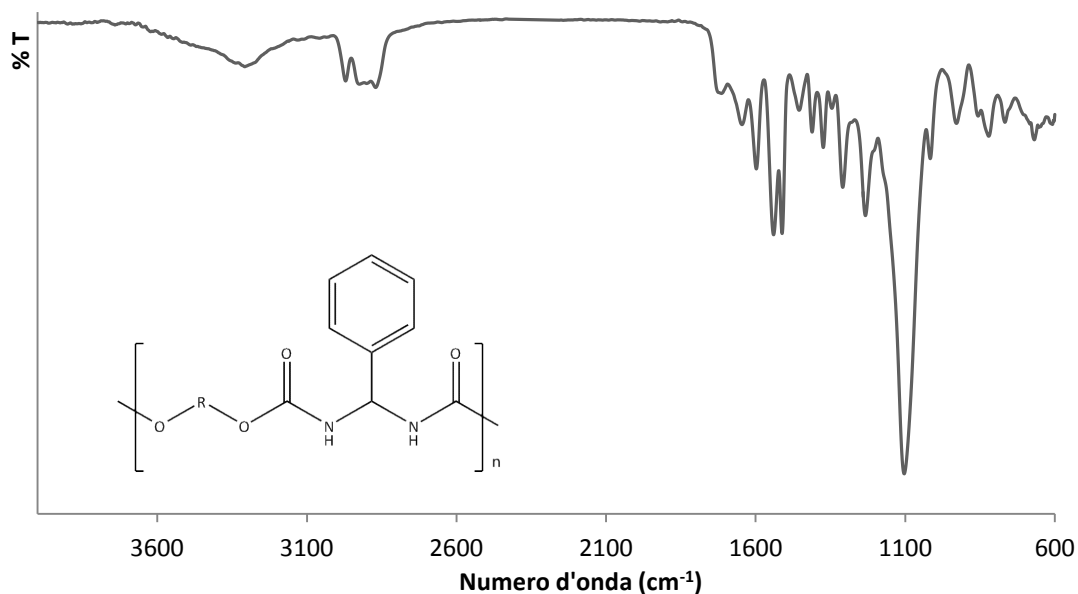


Figura 6.10 – Spettro IR ottenuto con tecnica ATR di un esempio di poliuretano di cui è riportata la struttura caratteristica (schiuma 24).

Tabella 6.11 – Frequenze vibrazionali tipiche di un poliuretano⁴⁴⁻⁴⁶.
Con ν stretching, ν^a stretching anti-simmetrico, ν^s stretching simmetrico e δ bending.

Frequenza vib.le tipica	Segnale relativo a:
3340 cm^{-1}	$\nu_{\text{N-H}}$
1733 cm^{-1} (con flessio a $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ estere
1640 cm^{-1}	ν_{vinile}
1600 – 1620 cm^{-1} (doppietto)	ν_{anello}
1534 cm^{-1}	$\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}}$
1223 cm^{-1}	$\nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-O}}$
1178 cm^{-1}	$\nu^a_{\text{C-O-C}}$
1076 cm^{-1}	$\nu^s_{\text{C-O-C}}$

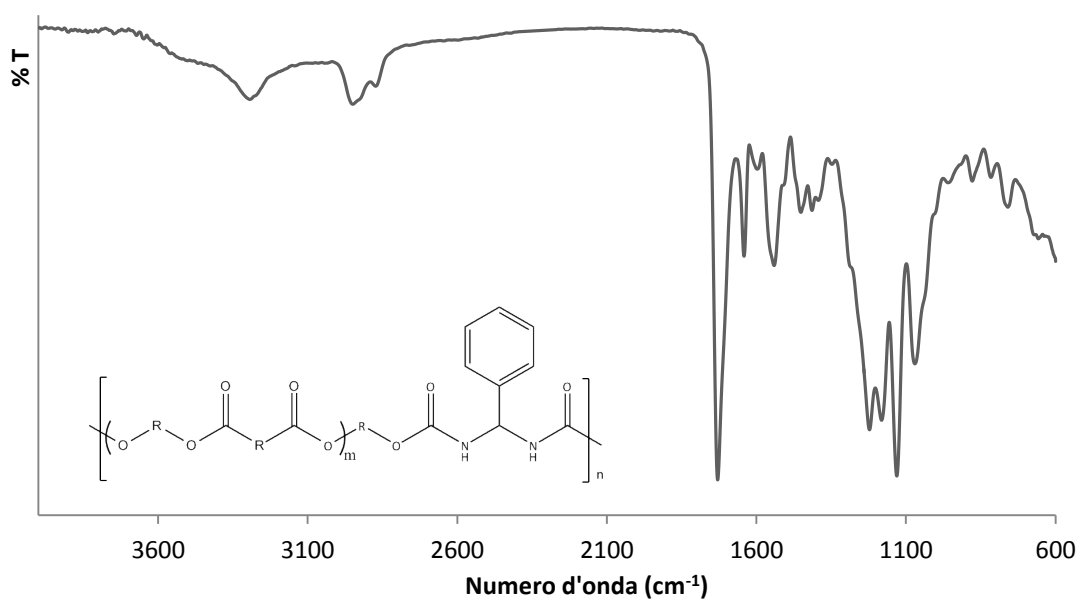


Figura 6.11 – Spettro IR ottenuto con tecnica ATR di un esempio di poliuretano di cui è riportata la struttura caratteristica (schiuma 45).

Altri picchi sono meno significativi, come quelli relativi allo stretching di CH e CH₂ che sono presenti in tutti i campioni a circa 2900 cm⁻¹ con intensità simili.

Le analisi IR hanno mostrato la presenza all'interno della popolazione di schiume a disposizione, di campioni di natura diversa. Infatti, alcuni campioni, si sono rivelati essere non a base di poliuretano, e questo permette di differenziarli con facilità.

L'identità chimica di tutti i reperti analizzati è riportata nel seguente elenco:

- campioni di polietere - uretano 39
- campioni di poliestere - uretano 4
- campioni di cellulosa 3
- campioni di polietilene 2
- campioni di gomma SBR 1

I polieteri – uretani, che come si vede costituiscono la categoria più numerosa tra i campioni a disposizione, sono stati poi suddivisi in due categorie, come si vede nelle tabelle seguenti. Alle due categorie si aggiunge un caso particolare, identificato nella schiuma 08, che presenta uno spettro nettamente diverso da quello degli altri polieteri – uretani, a causa della presenza di cariche inorganiche.

Tabella 6.12 – Posizione dei segnali caratteristici (in cm⁻¹) della categoria A, polieteri – uretani.

	ν_{C-O-C}^a	$\nu_{C-N} + \nu_{C-O}$	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N}$	ν_{anello}^1	ν_{vinile}	$\nu_{C=O} \text{ legame H}$	$\nu_{C=O} \text{ non legato}$	ν_{N-H}
Schiuma 01	1103	1227	1533	1603	1662	1710	1727	3356
Schiuma 05	1103	1226	1539	1600	1653	1710	1727	3346
Schiuma 07	1102	1228	1538	1599	1657	1706	NO	3332
Schiuma 16	1104	1234	1538	1597	1658	1710	NO	3324
Schiuma 18	1098	1223	1542	1602	1642	SPALLA	1721	3285
Schiuma 20	1104	1230	1538	1598	1654	SPALLA	1726	3308
Schiuma 21	1104	1233	1540	1597	1649	1701	SPALLA	3313
Schiuma 22	1103	1232	1539	1598	1649	SPALLA	1719	3307
Schiuma 23	1101	1229	1539	1598	1649	SPALLA	1720	3308
Schiuma 24	1103	1233	1540	1598	1645	1714	SPALLA	3308
Schiuma 25	1102	1233	1541	1599	1642	1706	1718	3351
Schiuma 27	1104	1233	1537	1595	1644	SPALLA	1727	3305
Schiuma 31	1103	1231	1539	1597	1650	SPALLA	1722	3319
Schiuma 36	1103	1226	1548	1603	1641	SPALLA	1723	3288
Schiuma 48	1102	1224	1542	1596	1640	1702	1720	3250

Tabella 6.13 – Posizione dei segnali caratteristici (in cm⁻¹) della categoria B, polieteri – uretani.

	ν_{C-O-C}^a	$\nu_{C-N} + \nu_{C-O}$	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N}$	ν_{anello}	ν_{vinile}	$\nu_{C=O} \text{ legame H}$	$\nu_{C=O} \text{ non legato}$	ν_{N-H}
Schiuma 02	1103	1227	1547	1600	1642	NO	1727	3289
Schiuma 03	1101	1227	1547	1602	1641	NO	1723	3277
Schiuma 04	1103	1226	1548	1600	1642	NO	1727	3292
Schiuma 06	1102	1226	1548	1600	1642	NO	1725	3299
Schiuma 09	1101	1225	1540	1599	1642	NO	1719	3285
Schiuma 10	1102	1225	1540	1599	1642	NO	1722	3291
Schiuma 15	1100	1226	1543	1601	1642	NO	1721	3287
Schiuma 17	1102	1227	1543	1601	1641	NO	1727	3284
Schiuma 26	1103	1226	1532	1598	1642	SPALLA	1726	3286
Schiuma 28	1103	1226	1540	1597	1643	SPALLA	1720	3290
Schiuma 30	1103	1223	1541	1598	1641	SPALLA	1722	3279

Schiuma 32	1101	1225	1541	1601	1643	SPALLA	1720	3295
Schiuma 33	1101	1226	1540	1597	1641	SPALLA	1724	3288
Schiuma 34	1103	1231	1538	1596	1645	SPALLA	1727	3308
Schiuma 35	1103	1227	1547	1600	1641	SPALLA	1721	3277
Schiuma 37	1103	1227	1547	1601	1641	1706	1717	3276
Schiuma 38	1103	1225	1547	1598	1641	1711	SPALLA	3283
Schiuma 39	1103	1225	1536	1599	1641	SPALLA	1721	3287
Schiuma 40	1103	1225	1543	1599	1641	SPALLA	1723	3288
Schiuma 44	1106	1227	1540	1601	1646	SPALLA	1726	3336
Schiuma 46	1103	1226	1547	1599	1640	SPALLA	1720	3275
Schiuma 47	1103	1226	1543	1599	1640	1703	1720	3286
Schiuma 49	1104	1227	1547	1599	1641	SPALLA	1725	3288

Tabella 6.14 – Posizione dei segnali caratteristici (in cm^{-1}) della schiuma 08, poliuretano particolare.

	$\nu_{\text{C-O-C}}^a$	$\nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}}$	ν_{anello}	ν_{vinile}	$\nu_{\text{C=O legame H}}$	$\nu_{\text{C=O non legato}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
Schiuma 08	1101	1234	1538	1597	1646	NO	1726	3313

Da una prima osservazione si notano alcune piccole differenze quali variazioni nell'ordine di 25 cm^{-1} nel numero d'onda media per il segnale relativo allo stretching di -N-H. Nella figura 6.12 è possibile osservare in maniera più diretta la presenza di un doppietto a circa 1540 cm^{-1} solo nei campioni della prima categoria, le intensità relative invertite dei segnali a 1600 e 1640 cm^{-1} nelle due categorie.

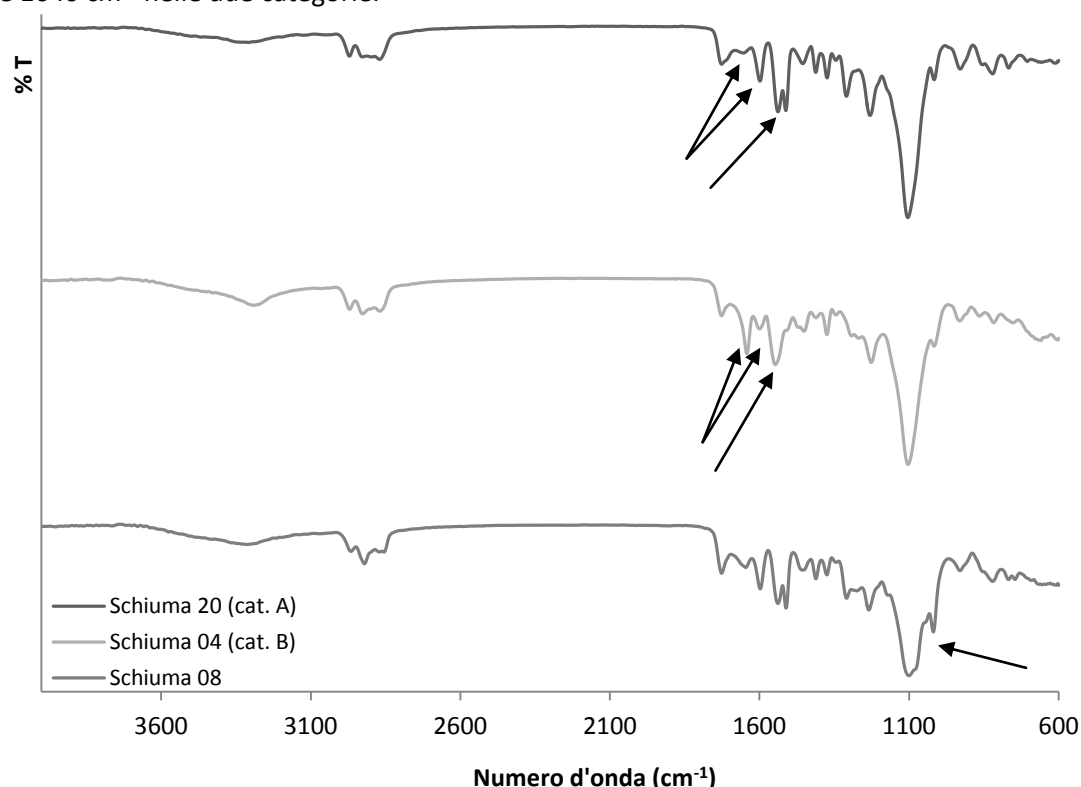


Figura 6.12 – Spettri di confronto delle diverse categorie individuate dalla spettroscopia IR. Schiuma 20, appartenente alla categoria A (in alto); schiuma 04, appartenente alla categoria B (al centro); schiuma 08, caso particolare (in basso). Spettri distanziati sull'asse delle ordinate per fornire un confronto chiaro.

La presenza di campioni a base di cellulosa ha destato un po' di perplessità. Questa è svanita constatando l'esistenza di panni – spugna in cellulosa. Le schiume a cui facciamo riferimento rappresentano, infatti, porzioni di questi oggetti. L'analisi IR, inoltre, mostra la banda dello stretching dell'-O-H, riconducibile alla presenza di acqua, molto larga,

andamento in sintonia con l'utilizzo e la storia del prodotto. Tutto questo avvalorava la bontà dell'interpretazione degli spettri IR relativi alle schiume 11 e 13 che risultano essere di questa natura.

Come si vede in figura 6.13 lo spettro è caratterizzato dalla presenza di una banda intensa e allargata relativa allo stretching -OH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$); la banda media, allargata e complessa dello stretching -CH₂ e -CH ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$); il segnale medio-debole e complesso del bending -OH ($\sim 1425\text{ cm}^{-1}$); la banda intensa e complessa dello stretching -C-O-C- e -C-OH ($\sim 1160 - 895\text{ cm}^{-1}$) probabilmente influenzata dalla presenza di sostanze inorganiche e infine una parte del segnale intenso, allargato e complesso relativo al bending di -OH fuori dal piano ($\sim 660 - 555\text{ cm}^{-1}$)⁴⁴⁻⁴⁶. Si noti anche una banda probabilmente dovuta a residui inorganici della quale si discuterà in seguito.

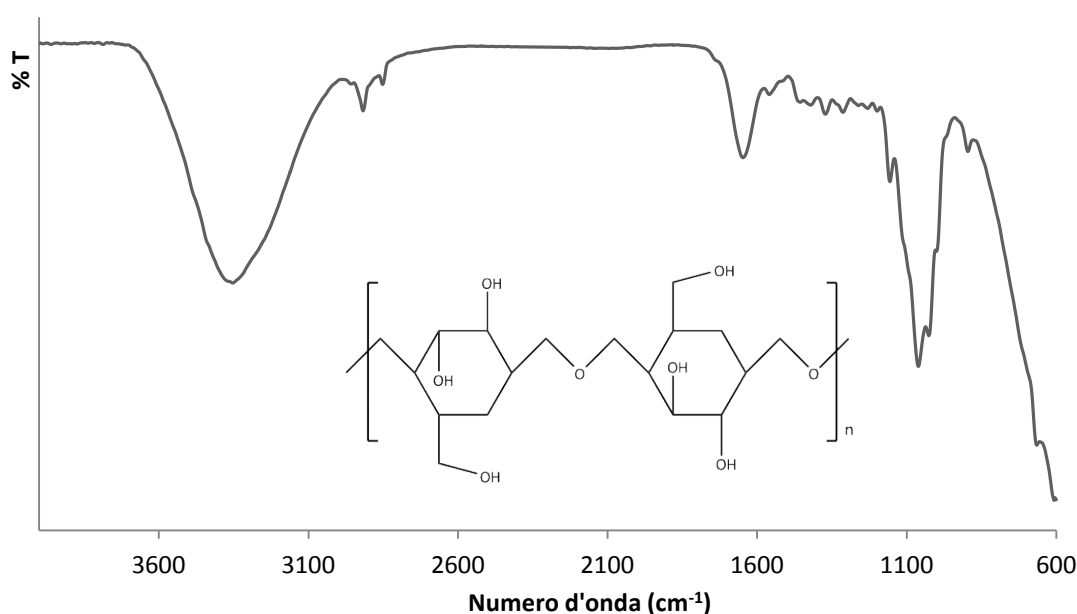


Figura 6.13 – Spettro IR ottenuto mediante ATR raccolto per la schiuma 11, esempio di campione con matrice a base di cellulosa di cui è riportata la struttura caratteristica.

Nella popolazione di campioni studiati, erano inoltre presenti alcuni frammenti di polietilene, che per aspetto e morfologia risultavano indistinguibili dalle schiume poliuretaniche.

Lo spettro riportato in figura 6.14 mostra l'aspetto tipico del polietilene con due bande intense e aguzze relative allo stretching antisimmetrico e simmetrico del -CH₂ (~ 2925 e 2855 cm^{-1}); segnale intenso di bending del -CH₂ ($\sim 1475\text{ cm}^{-1}$) e infine il segnale di rocking del -CH₂ ($\sim 730\text{ cm}^{-1}$)⁴⁴⁻⁴⁶.

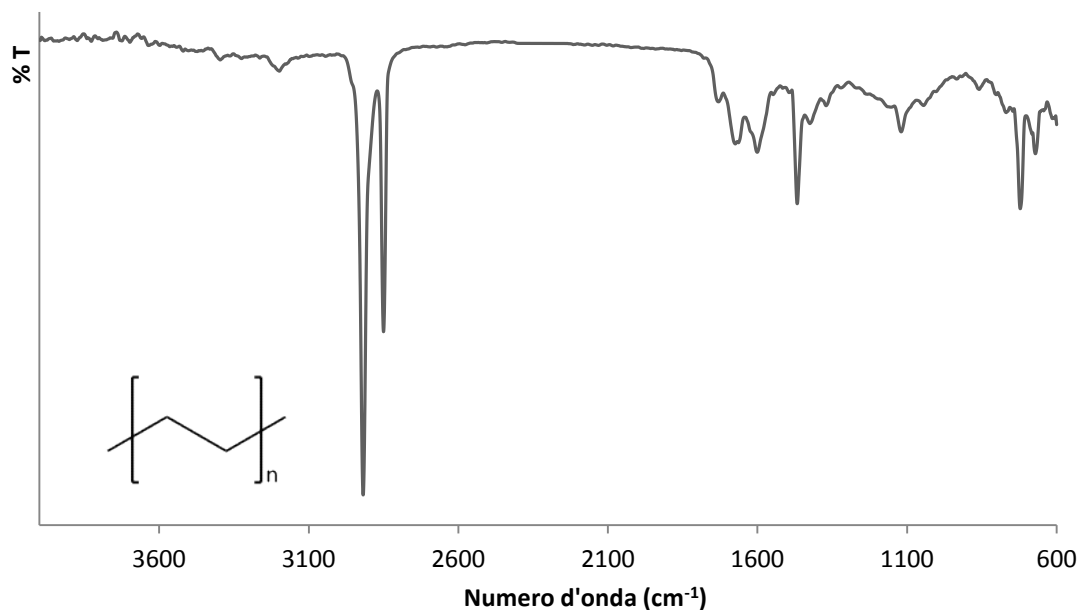


Figura 6.14 – Spettro IR ottenuto mediante ATR raccolto per la schiuma 41, esempio di polietilene di cui è riportata la struttura caratteristica.

L'altro tipo di campione in qualche modo anomalo all'interno della popolazione di schiume poliuretaniche è rappresentato da un campione di gomma SBR (copolimero butadiene – stirene). Nella sezione relativa ai campioni trattati, si vedrà un altro esempio di un campione che ad un primo esame era stato considerato composto di SBR mentre è risultato poi essere un poliuretano – uretano con l'aggiunta di talco.

Nello spettro in figura 6.15 si possono osservare i deboli picchi relativi allo stretching dei -CH aromatici e dei doppi legami ($\sim 3000 - 3080 \text{ cm}^{-1}$), le due bande intense e aguzze relative allo stretching antisimmetrico e simmetrico del $-\text{CH}_2$ (~ 2910 e 2850 cm^{-1}); il segnale dello stretching del carbonile ($\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$); lo stretching relativo a $\text{C}=\text{C}$ del vinile ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$); le vibrazioni dell'anello ($\sim 1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$); il bending del $-\text{CH}_2$ ($\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$); il wagging del CH in trans del vinile ($\sim 990 \text{ cm}^{-1}$) e quello del CH 1-4 trans ($\sim 965 \text{ cm}^{-1}$)⁴⁴⁻⁴⁶.

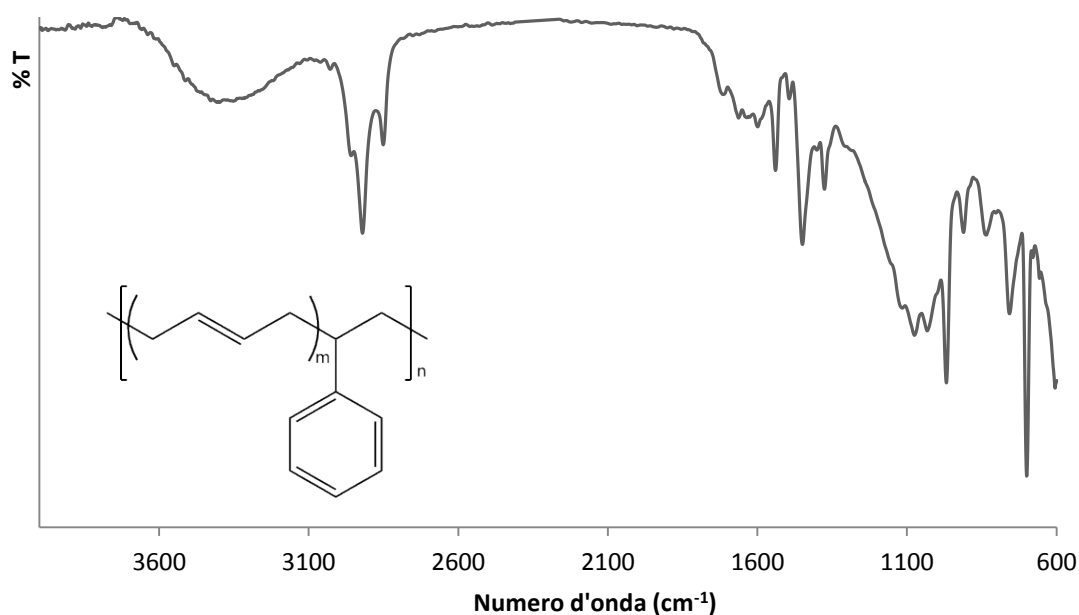


Figura 6.15 – Spettro ATR raccolto per la schiuma 19, esempio di campione con matrice a base di gomma SBR di cui è riportata la struttura caratteristica.

Come è stato precedentemente accennato, nell'identificazione si è tenuto conto della presenza di eventuali sostanze inorganiche (quali talco, silice, silicati, carbonati, ecc...) confrontando lo spettro del campione in esame con quelli di un poliuretano dello stesso genere senza contaminanti e quello delle più comuni sostanze inorganiche usate come filler. In molti casi, infatti, sono state rilevate bande molto larghe nei dintorni dei 1100 cm^{-1} e picchi affusolati a circa 700 cm^{-1} , tipici segnali di filler inorganici di uso comune nell'industria delle materie plastiche^{11,44}. È importante rilevare come la presenza di queste larghe bande possa coprire picchi caratteristici per l'identificazione della natura della matrice polimerica.

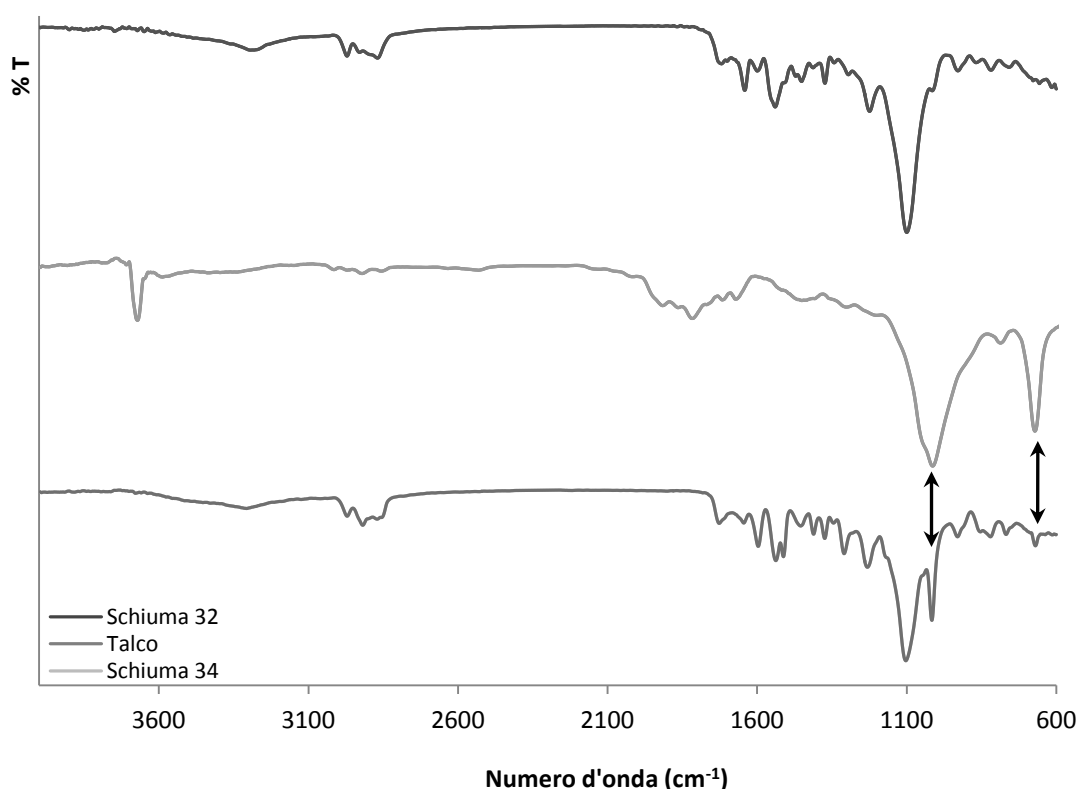


Figura 6.16 – Illustrazione del metodo per individuare le sostanze inorganiche, nella fattispecie talco. Schiuma 32, appartenente alla categoria A senza contaminanti (in alto); talco tabulato (al centro); schiuma 34 appartenente alla categoria A con contaminanti (in basso). Spettri distanziati per fornire un confronto chiaro.

In figura 6.16 si possono osservare le bande a 1020 cm^{-1} e a 670 cm^{-1} dovute alla presenza di talco evidenziati mediante freccia. Le specie in cui si è riscontrata la presenza di filler inorganici sono riportate in tabella 6.15.

Tabella 6.15 – Riepilogo sostanze inorganiche presenti nei campioni analizzati.

	<u>Presenza Carbonati</u>	<u>Presenza Talco</u>	<u>Presenza Silice</u>
Schiuma 05	no	si	no
Schiuma 08	no	possibile	possibile
Schiuma 11	no	possibile	no
Schiuma 13	no	possibile	possibile
Schiuma 19	no	si	no
Schiuma 29	dubbia	dubbia	dubbia
Schiuma 30	picchetto dubbio a 700		no
Schiuma 34	no	si	no
Schiuma 41	no	si	no
Schiuma 46	no	si	no

Riguardo all'utilizzo della spettroscopia IR per l'analisi della formulazione di questi materiali, alcuni riferimenti⁴⁷ attribuiscono alcuni picchi situati nella zona di fingerprint (dai 700 agli 850 cm^{-1}) alla natura dei reagenti di partenza del campione (1,5-naftalene diisocianato o p-fenil diisocianato, ad esempio). Nel presente lavoro di tesi non si è ritenuto di prendere in considerazione questi segnali, perché di intensità troppo debole per assicurare un'identificazione certa ed inequivocabile.

Un altro metodo per identificare i reagenti iniziali consiste nella degradazione⁴⁸, metodologia ritenuta poco utile al fine del presente lavoro di tesi. La tecnica IR non viene utilizzata per la ricerca di altri additivi poiché i segnali ad essi correlati sono di difficile attribuzione e le intensità in ogni caso sono molto basse a causa delle quantità ridotte di queste sostanze nel prodotto finito.

Si è valutata, inoltre, la zona a circa 2270 cm^{-1} poichè in alcune schiume (campioni 49, 38, 37, 12 e 39) è stata riscontrata la presenza di un picco appena accennato relativo all'isocianato non reagito^{48,49}, come riportato in figura 6.17. Questo può rappresentare un importante parametro relativo al grado di avanzamento del meccanismo di polimerizzazione, considerato utile per gli scopi di questa tesi. Va altresì notato che questo, date le intensità modeste di tali segnali, non costituisce un parametro di discriminazione. L'eventuale presenza di un picco intenso sarebbe molto significativa anche se è difficile aspettarsi di trovare un residuo di questo tipo. L'isocianato, infatti, è poco desiderabile nel prodotto finale perché sarebbe necessariamente riconducibile ad inconvenienti nel meccanismo di polimerizzazione, a cui conseguirebbe un peso molecolare più basso di quello desiderato.

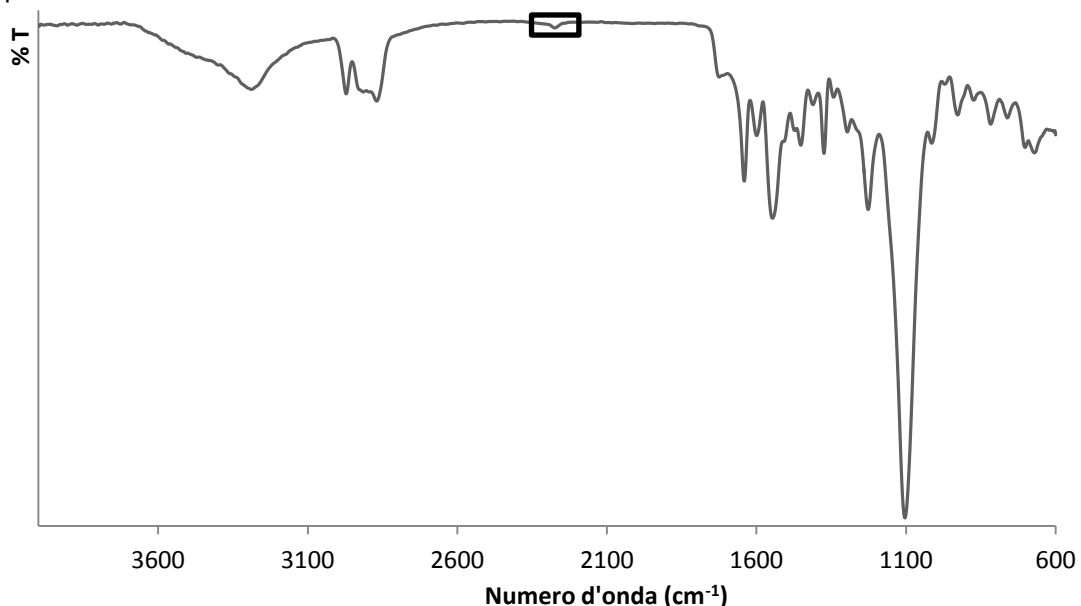


Figura 6.17 – Dettaglio del residuo isocianato a $\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$ evidenziato nello spettro IR della schiuma 49.

È importante sottolineare la natura ripetibile e non distruttiva della tecnica che permette di restituire il campione tal quale dopo aver eseguito l'analisi.

Per valutare la ripetibilità della metodica di analisi utilizzata in questo caso, sono state effettuate 10 misure ripetute nella stessa zona del campione. Gli spettri ottenuti sono perfettamente sovrapponibili. L'omogeneità dei campioni è stata riscontrata acquisendo, invece, dieci spettri riguardanti porzioni diverse dello stesso campione senza osservare

variazioni significative sugli spettri dei due polieteri – uretani e di un poliesteri – uretano raccolti (schiuma 01, 12 e 48), come si vede in figura 6.18.

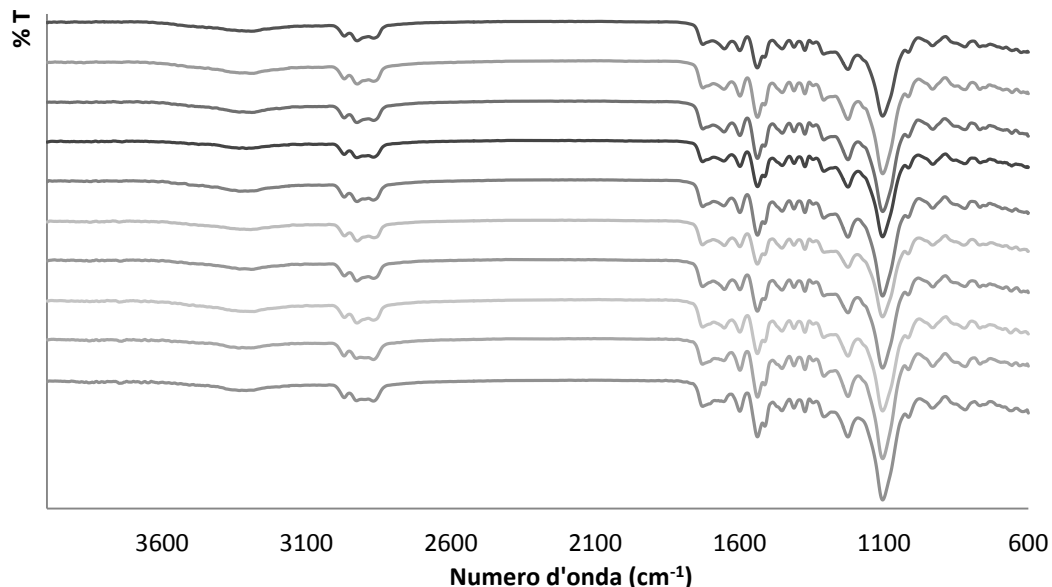


Figura 6.18 – Spettri IR della schiuma 01, acquisiti 10 volte e distanziati per permettere un confronto chiaro.

Lo stesso procedimento è stato applicato ad una seconda schiuma di tipo poliesteri – uretano (schiuma 14); in questo frangente l'analisi presenta alcune acquisizioni diverse dalle altre. Le differenze si riscontrano nella regione degli inorganici dopo aver capovolto il campione e invertito la superficie appoggiata allo spettrofotometro. Questo fa presupporre la distribuzione non del tutto omogenea degli additivi inorganici all'interno della schiuma e al fatto che la superficie della schiuma possa essere diversa dal bulk.

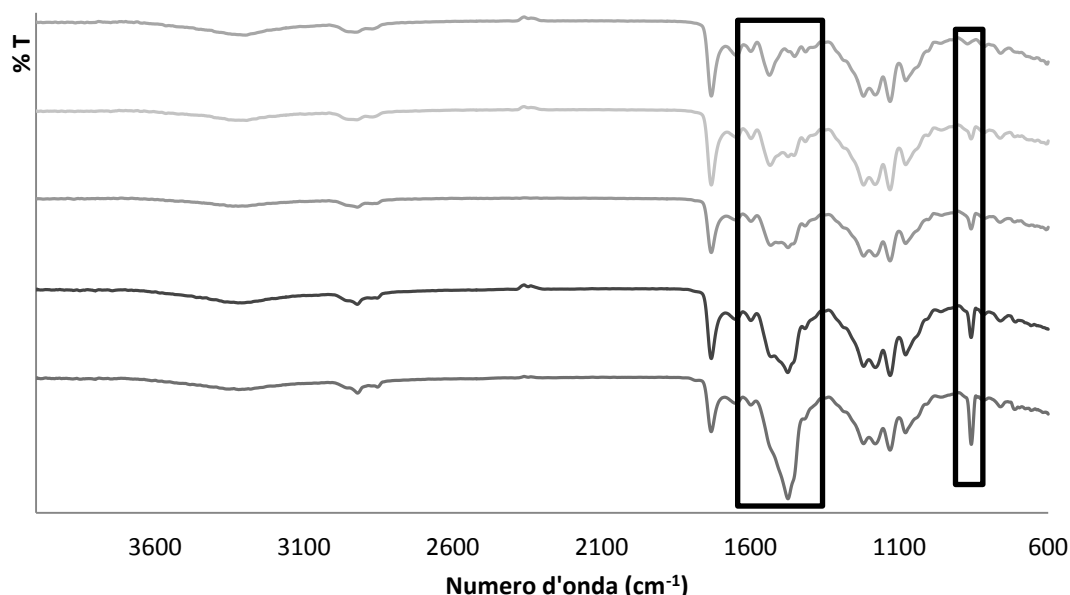


Figura 6.19 – Cinque dei dieci spettri IR acquisiti della schiuma 14, in cui si possono riscontrare alcune differenze dovute alla presenza di sostanze inorganiche evidenziate nei riquadri. Gli spettri sono distanziati per permettere un'osservazione chiara.

Le differenze sono attribuibili alla presenza di carbonato di calcio come si può vedere negli spettri in figura 6.19 in cui è presente un picco netto e affusolato a circa 860 cm^{-1} e un segnale ampio relativo alla presenza della sostanza inorganica a circa 1475 cm^{-1} .

caso questo non inficia le considerazioni positive sulla tecnica precedentemente esposte poiché riguardano un segnale su cui non era stata posta attenzione nell'identificazione chimica dei campioni.

Questo fatto, unito alle successive considerazioni sulla schiuma 05, sottolinea quanto la discriminazione sulla base della presenza di residui inorganici possa essere fuorviante. Un campione potrebbe presentare una distribuzione eterogenea degli stessi o aver subito delle modifiche alla sua formulazione a causa della storia subita dal reperto.

La natura ripetibile è inoltre confermata dal confronto positivo degli spettri raccolti sullo stesso campione a tre anni di distanza, come si vede in figura 6.20 per un polietere – uretano.

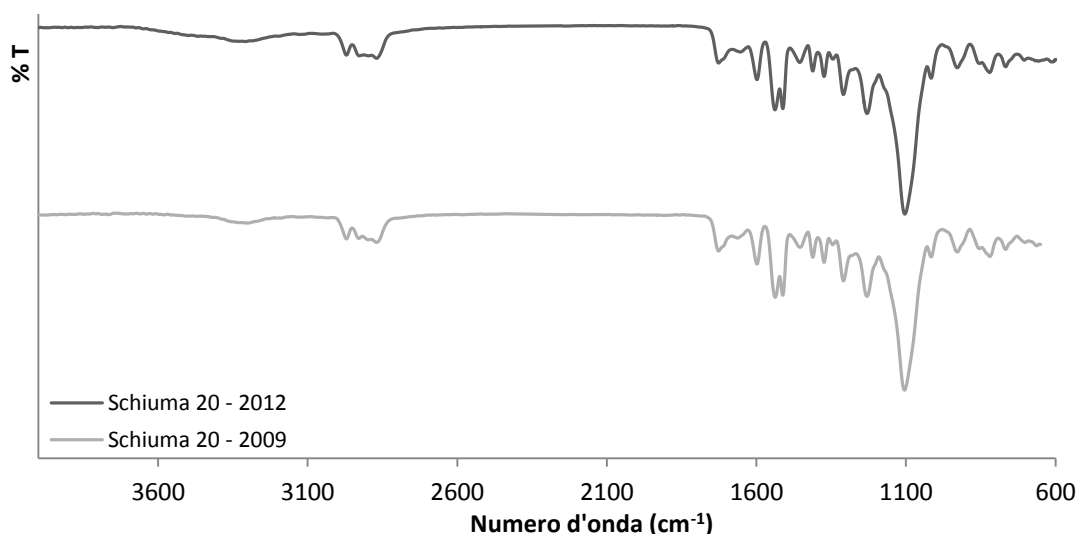


Figura 6.20 – Spettro IR di confronto della schiuma 20 acquisita nel 2009 (in basso) rispetto ad oggi (in alto); gli spettri sono distanziati e si evidenzia un confronto assolutamente positivo.

Un altro fattore che sottolinea la ripetibilità dell'analisi si può osservare in figura 6.21: i campioni 38 e 46 sono caratterizzati da medesima provenienza, in quanto rappresentano lo stesso riempitivo per imballaggio di prodotti chimici della stessa marca con scatola uguale. Gli spettri IR evidenziano un confronto positivo.

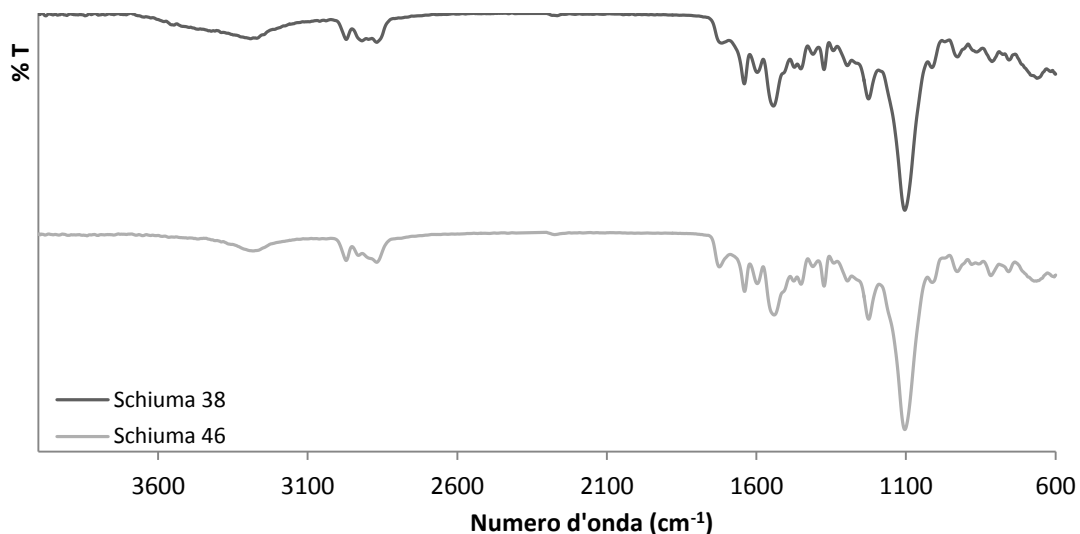


Figura 6.21– Spettri IR delle schiume 38 e 46 distanziati per permettere un'osservazione chiara.

L'analisi quantitativa relativa alla metodologia ATR viene ritenuta poco pratica e relativamente poco utile. Per prima cosa essa necessita di un elevato numero di acquisizioni per aumentare accuratezza e precisione della misura. In secondo luogo è necessario porre il confronto tra due picchi di interesse rilevante che non sempre sono i più intensi.

Parsons et al.⁸ hanno definito la spettroscopia FTIR insufficiente nella distinzione dei campioni e incontrato alcune difficoltà nel far aderire il campione al cristallo. Essi suggeriscono la tecnica Raman come potenzialmente utile nella discriminazione delle schiume. Questo lavoro di tesi ha invece evidenziato un risultato opposto.

Per il calcolo del potere discriminante sono state considerate non discriminate le coppie di classe chimica diversa, categoria diversa (A o B nei poliuretari – uretani) o che presentassero difformità nei segnali del carbonile (vedi tabelle 6.12 e 6.13). La tecnica IR fornisce un potere discriminante inferiore rispetto a quello ottenuto con il microscopio ottico:

$$PD = \frac{n_{coppie\ discriminate}}{n_{coppie\ totali}} = 73.9\%$$

ma fornisce informazioni certe sulla natura chimica del campione. È dunque utile per approfondire, con informazioni sulla composizione chimica, i dati ottenuti con la microscopia ottica.

6.4 Analisi mediante metodi termici

La calorimetria a scansione differenziale non si è rivelata una tecnica utile per lo studio dei poliuretani a causa della loro natura amorfa e dell'assenza di transizione nell'intervallo di temperatura studiato. La DSC è stata quindi abbandonata dopo aver analizzato 21 campioni. Il termogramma tipico che si poteva acquisire è riportato in figura 6.22. Tutti gli andamenti non presentano picchi osservabili significativi.

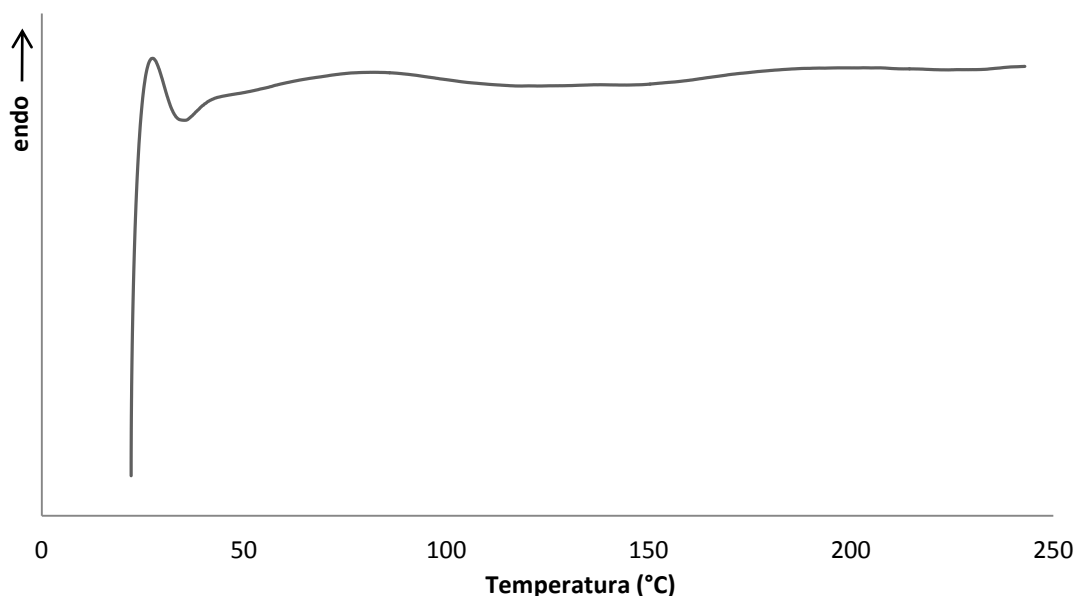


Figura 6.22 – Andamento del flusso di calore contro la temperatura della schiuma 08 (programma di temperatura: 10 °C/minuto fino a 250 °C).

I termogrammi TGA raccolti per le schiume esaminate, invece, si presentano con andamenti più informativi e variati come si vede in figura 6.23.

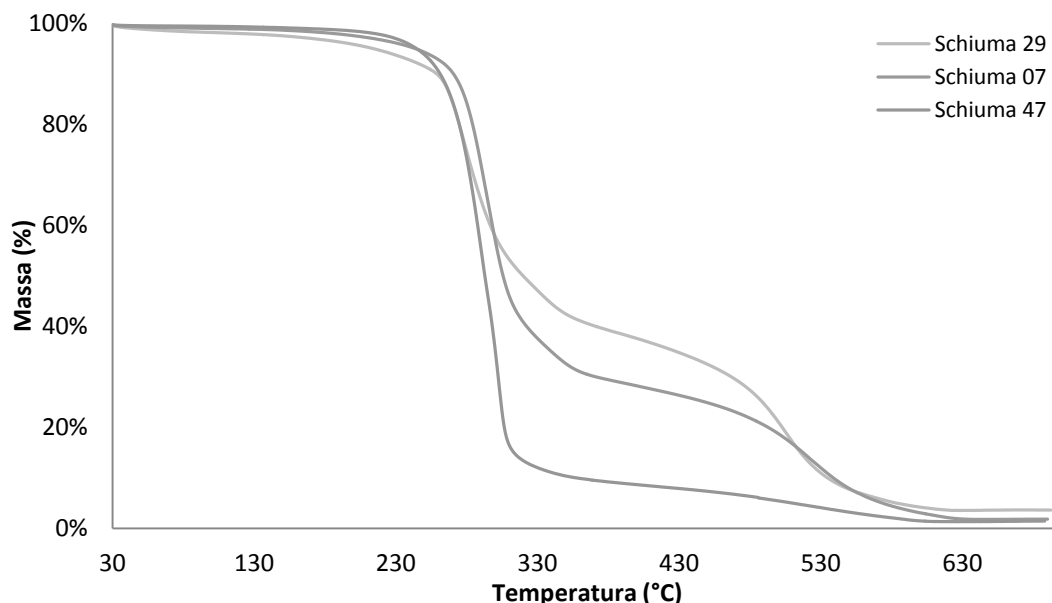


Figura 6.23 – Sovrapposizione dei termogrammi delle schiume 29, 07 e 47.

Il termogramma classico ottenuto per i campioni in esame evidenzia un primo gradino, a circa 200 °C, dovuto alla depolimerizzazione e degradazione di frammenti alifatici e della catena polimerica, e alla rottura dei legami uretanici e delle catene di polioli a formare aldeidi, chetoni, CO₂ e H₂O. Il secondo gradino, invece, a circa 500 °C, si può attribuire alla decomposizione ossidativa di isocianati e anelli aromatici delle porzioni di catena riconducibili a MDI e polioli. Questo gradino tende a formarsi in aria, ambiente scelto per le analisi eseguite⁴⁰⁻⁴².

Il metodo scelto per ottenere dati quantitativi dalla TGA consiste nel confrontare i valori di perdita di massa relativi al primo e al secondo gradino del termogramma come riportato in figura 6.24. Per ottenere dati uniformi si è scelto l'intervallo di temperatura 150 – 400 °C nel primo caso e 400 – 600 °C nel secondo.

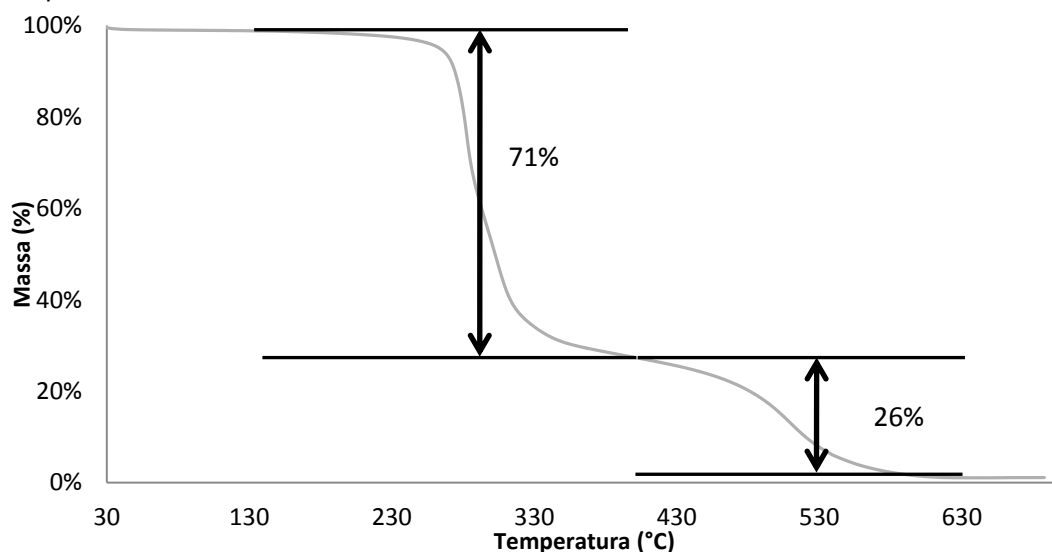


Figura 6.24 – Illustrazione del metodo per valutare le entità delle decomposizioni termica per la schiuma 25.

Le coppie di valori così ottenuti permettono di separare le schiume sulla base di queste entità percentuali. Per valutare l'errore associato a queste misure, sono state eseguite più analisi sullo stesso campione come si vede in figura 6.25.

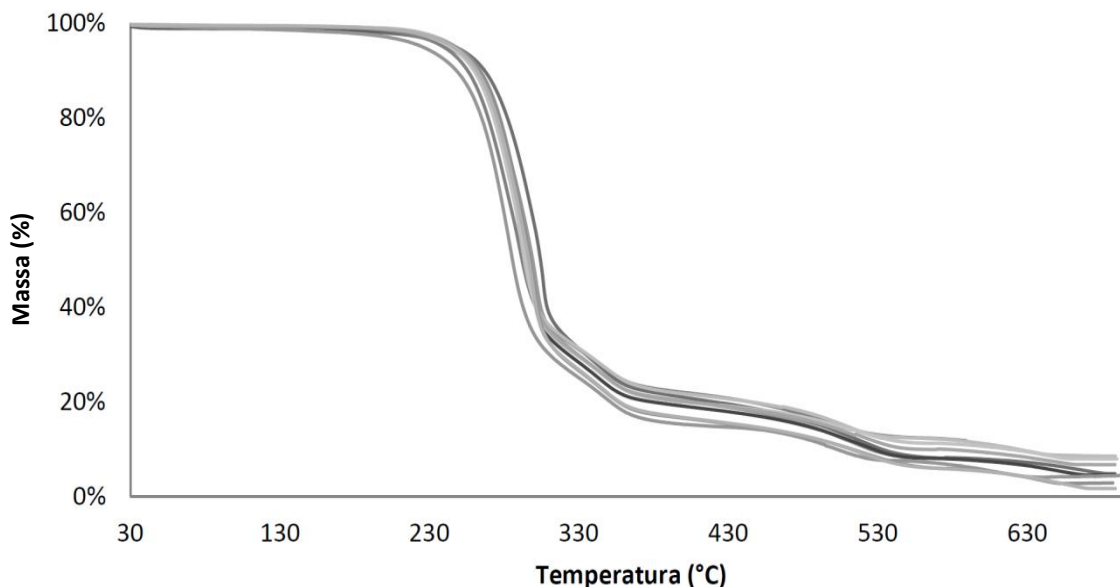


Figura 6.25 – Termogrammi raccolti su dieci porzioni della schiuma 48.

La deviazione standard calcolata sulle perdite percentuali in massa dei due salti è pari al 2.5% per il primo e pari all'1.1% per il secondo. Misure simili su altri campioni hanno evidenziato errori simili, perciò nelle misure dei singoli campioni è stato associato un errore di $\pm 2\%$ al primo salto e $\pm 1\%$ al secondo.

Tabella 6.16 – Dati raccolti per suddividere le schiume tramite metodi termici.

	TGA		DTG				DSC				
	Variazione massa 1° salto	Variazione massa 2° salto	Posizione segnali (°C)				Posizione segnali (°C)				
Schiuma41	27%	69%	246	408	469	486	108	124	244	345	(ecc...)
Schiuma42	28%	61%	397	449	474		106	205	397	450	474
Schiuma19	40%	47%	277	477			237	477			
Schiuma05	41%	47%	278	472			474	480			
Schiuma45	42%	51%	274	412	492		358	507			
Schiuma43	42%	54%	299	536			199	216	331	540	
Schiuma12	43%	18%	269	349	487		361	499			
Schiuma11	47%	21%	57	271	451		461				
Schiuma23	53%	20%	321	532			328	536			
Schiuma29	60%	34%	279	506			289	510			
Schiuma13	63%	12%	52	318	423	657	330	425			
Schiuma31	66%	31%	279	SPALLA	508		283	512			
Schiuma21	68%	31%	270	291	522		283	522			
Schiuma08	67%	28%	280	308			280	309	505	537	

Schiuma20	69%	27%	310	373	521	283	330	375	523
Schiuma16	69%	27%	274	510		277	517		
Schiuma24	70%	28%	279	524		280	526		
Schiuma34	70%	26%	289	513		296	363	514	
Schiuma07	71%	25%	295	520		303	529		
Schiuma25	71%	26%	282	302	510	283	305	511	
Schiuma22	73%	25%	282	510		283	514		
Schiuma27	73%	26%	271	371	515	274	374	514	
Schiuma01	76%	21%	314	496		325	500	553	
Schiuma18	79%	14%	299			300	495	591	
Schiuma26	80%	8%	279			285		S	
Schiuma48	80%	11%	295	344	514	298	515		
Schiuma44	80%	19%	259	312	518	254	333	518	
Schiuma14	83%	17%	289	364		371	465	495	
Schiuma17	83%	13%	295			297	474		
Schiuma37	85%	13%	291	303	527	307	526		
Schiuma39	85%	13%	283	306	538	309	536		
Schiuma40	84%	14%	302	521		304	526		
Schiuma30	86%	14%	293	347	506	296	354	513	
Schiuma49	83%	9%	278	298		303			
Schiuma09	84%	10%	294			296	611		
Schiuma02	85%	10%	300	496		302			
Schiuma06	86%	10%	301	516		303			
Schiuma10	87%	11%	293			296	505	583	
Schiuma35	87%	12%	279	307	541	115	314	540	603
Schiuma32	89%	4%	292			311			
Schiuma03	87%	8%	293			298	581		
Schiuma46	89%	8%	292	305		308	587		
Schiuma04	90%	9%	289			291	567		
Schiuma36	87%	7%	283	304		309			
Schiuma15	87%	8%	291			293			
Schiuma38	91%	8%	289	308		311			
Schiuma28	91%	8%	283			290			
Schiuma47	91%	7%	290	301		303			
Schiuma33	91%	7%	276			282			

Come si vede in tabella 6.16, oltre ai dati di perdita di massa sono stati raccolti anche i valori di temperatura corrispondenti ai massimi della derivata della massa rispetto alla temperatura (DTG) e del termogramma DSC. Anche in questo caso l'errore da associare a questi valori è stato valutato con 10 misure ripetute su alcuni campioni selezionati, ottenendo un'incertezza di ± 15 °C. I campioni sono stati discriminati sulla base della perdita in massa verificando che il meccanismo di degradazione termica fosse simile mediante confronto delle posizioni dei segnali DTG e DSC. I campioni simili sono stati evidenziati mediante riquadro. Alcune classi potrebbero essere suddivise in ulteriori sottoclassi e queste sono evidenziate da una linea di separazione tratteggiata.

Per tutte le schiume è stato anche raccolto il valore relativo alla quantità di residuo calcolata a 700 °C. Questo dato, però, è influenzato dalla presenza di contaminanti (sabbia ad esempio) che non decompongono e quindi non si può utilizzare come parametro discriminante. Sempre relativamente alla schiuma 48 questo concetto è ben esplicitato: i valori ottenuti presentano una deviazione standard pari al 2.5% a fronte di un valore medio del 5.2%. L'errore relativo sarebbe dunque pari al 48% e ciò dimostra l'attendibilità molto limitata del dato.

Le analisi ripetute, inoltre, mostrano come le entità di perdita di massa non siano così dipendenti dal valore della massa del campione. I valori relativi a undici termogrammi della stessa schiuma con masse variabili presentano deviazioni standard confrontabili con quelle ottenute per una serie di misurazioni su campioni di massa simile. È quindi possibile utilizzare i valori percentuali come discriminante senza essere così preoccupati dalla massa iniziale del campione che in alcuni casi risulta essere ridotta e poco controllabile. Questa condizione si verifica in particolare in casi di scienza forense, dove il reperto rinvenuto sulla scena del crimine può essere più o meno cospicuo. La TGA si è rivelata utile e ripetibile, per quantità di campione fino ad 1 mg.

Un'ulteriore conferma della ripetibilità della tecnica viene dalle schiume 38 e 46, delle quali si è parlato in precedenza poiché costituiscono il medesimo riempitivo per imballaggio di prodotti chimici della stessa marca provenienti da due scatole diverse. Anche la TGA, riportata in figura 6.26, ne conferma l'indistinguibilità.

	Variazione massa 1° salto	Variazione massa 2° salto
Schiuma 38	89%	8.5%
Schiuma 46	89%	8.5%

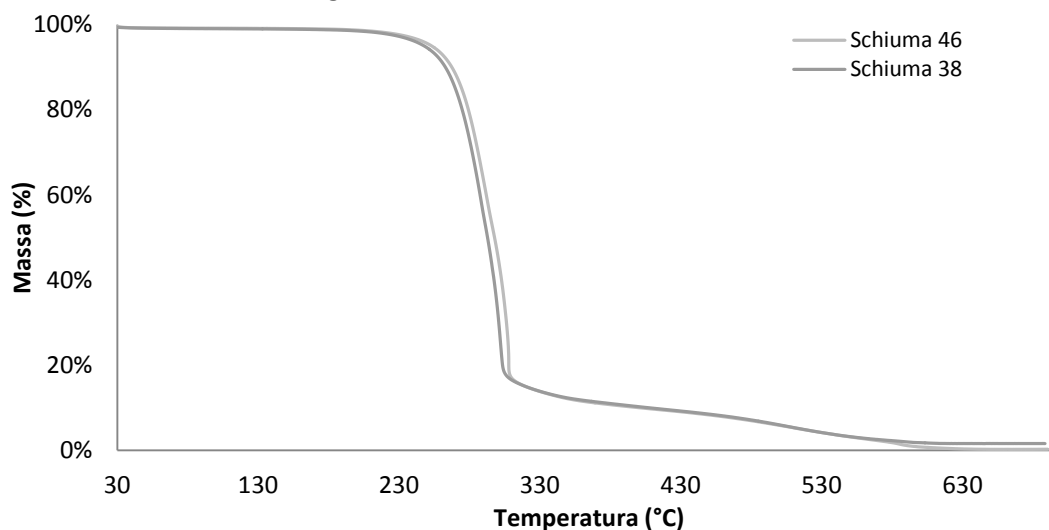


Figura 6.26 – Termogramma di confronto delle schiume 38 e 46.

Se i campioni presentano la superficie diversa dall'interno, come ad esempio la schiuma 20 è necessario fare molta attenzione. I termogrammi raccolti (vedi figure 6.27 e 6.28) mostrano infatti andamenti diversi. Gli andamenti delle derivate (DTG) rivelano come il termogramma relativo praticamente alla sola superficie sia più definito e presenti solo due picchi; uno a circa 280 °C l'altro a circa 500 °C. Il DTG dell'interno presenta invece una sorta di doppietto intenso probabilmente associato al bulk del campione a cui si aggiunge una spalla.

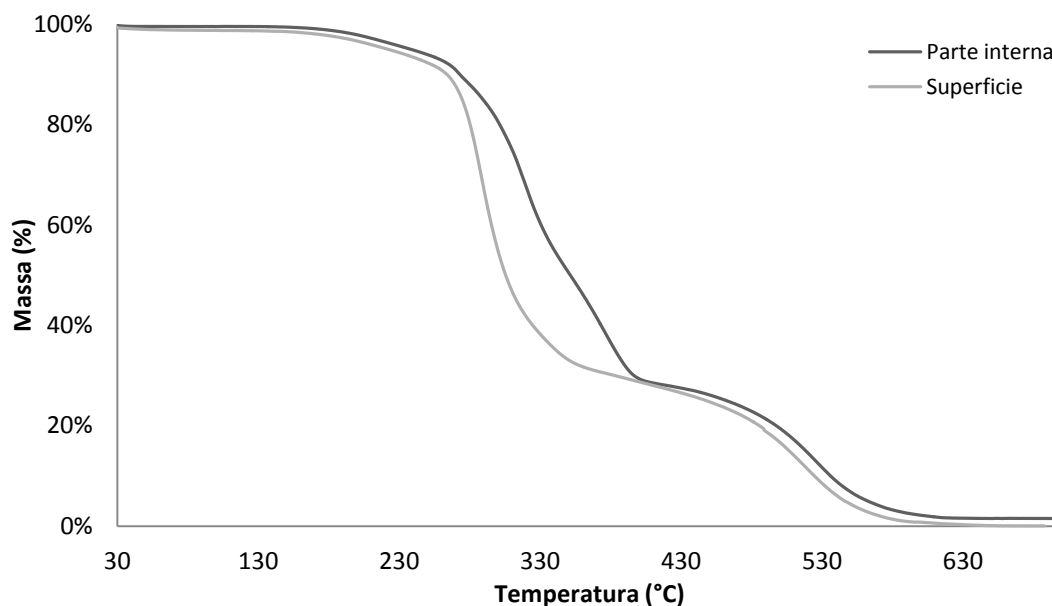


Figura 6.27 – Termogramma di confronto tra superficie e parte interna della schiuma 20.

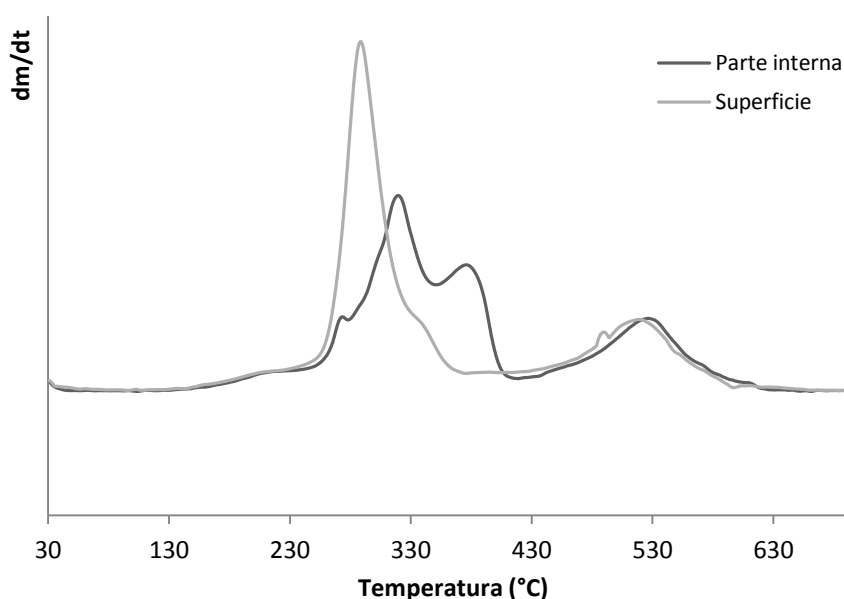


Figura 6.28 – Termogramma derivato di confronto tra superficie e parte interna della schiuma 20.

Un comportamento di degradazione diverso è in qualche modo giustificabile. La degradazione termica, infatti, dipende dalla natura chimica e dall'aspetto fisico del campione. Qualora la superficie sia particolarmente dura, essa impedisce al comburente di entrare e ai gas combusti di uscire. La combustione potrebbe risultare quindi ritardata. Non si approfondisce ulteriormente tale aspetto sia perché non rappresenta lo scopo del presente lavoro ma anche perché, come detto in precedenza, si renderebbe necessaria una TGA associata ad altre tecniche analitiche che analizzino i gas di combustione.

Poiché il ritrovamento di un frammento di dimensioni ridotte potrebbe non far capire l'eventuale presenza di una superficie diversa dal bulk, è necessario valutare l'omogeneità del reperto donatore con analisi ripetute.

È interessante notare che la maggior parte delle imbottiture presenta la media dei due salti uguale rispettivamente a 70% e 26%. I dati TGA dipendono dalla struttura e dalla

morfologia della schiuma, quindi appare ragionevole che materiali con uno stesso utilizzo finale condividano la stessa morfologia e quindi lo stesso comportamento termico.

La termogravimetria fornisce appunto un'indicazione sulla struttura della schiuma ma presenta il grande svantaggio di essere distruttiva. La ricerca di un descrittore certo che permetta di distinguere al 100% un campione da un altro non ha condotto ai risultati sperati tali da giustificare la distruzione del campione. In casi particolari, però, in cui il reperto sia in quantità sufficienti o le altre caratterizzazioni non abbiano fornito risultati soddisfacenti, si può ricorrere ugualmente all'analisi.

La termogravimetria, ad ogni modo, fornisce un potere discriminante pari a:

$$PD = \frac{n_{coppie\ discriminate}}{n_{coppie\ totali}} = 89.5\%$$

6.5 Confronto tra tecniche

Una volta raccolte tutte le informazioni dalle diverse tecniche, è stata costruita una tabella di correlazione in modo da poter escludere evidenti indizi di stretta correlazione tra coppie di variabili che portassero la stessa informazione.

La correlazione e la covarianza misurano il grado di associazione lineare tra due variabili⁵⁰. La forza dell'associazione è data dal coefficiente di correlazione (r):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Dove x e y sono le due variabili di cui si valuta la dipendenza lineare e $-1 \leq r \leq 1$.

Se $r > 0$ le variabili x e y sono direttamente correlate (o correlate positivamente) e quindi variando una variabile in un senso anche l'altra varia nello stesso senso;

se $r = 0$ le variabili x e y non sono correlate;

se $r < 0$ le variabili x e y sono inversamente correlate (o correlate negativamente) e quindi variando una variabile in un senso l'altra varia nel senso opposto.

Per ogni coppia di variabili è stato calcolato il coefficiente di correlazione ed è stata costruita la relativa tabella. La tabella di correlazione è una matrice simmetrica con diagonale unitaria poiché, chiaramente, ciascuna variabile è perfettamente associata linearmente a sé stessa. Dalla tabella si evince che nessuna variabile è strettamente correlata ad un'altra poiché nessun indice di correlazione supera il valore di 0.95 (in valore assoluto) e solo il 3% delle coppie di variabili totali superano lo 0.70. Questo sottolinea come le tecniche siano tra loro complementari e non duplicano la stessa informazione.

Riepilogando, le tecniche prese in considerazione evidenziano un potere discriminante come illustrato nell'istogramma 6.29.

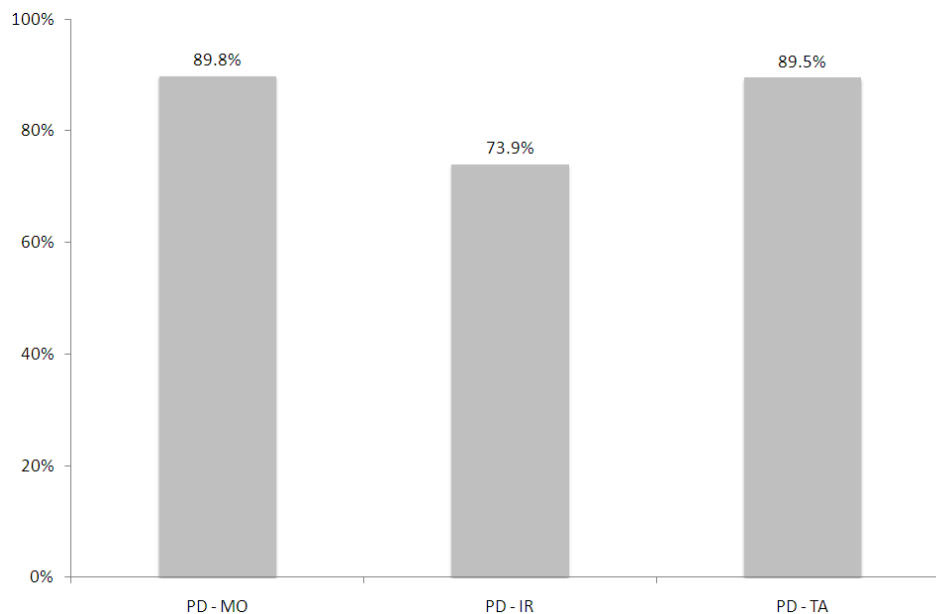


Figura 6.29 – Illustrazione dei poteri discriminanti delle tre tecniche prese singolarmente. (MO = microscopio ottico; IR = spettroscopia infrarossa; TA = analisi termiche)

L'applicazione in sequenza delle tre tecniche incrementa però in modo notevole il potere discriminante del protocollo, fino ad essere in grado di distinguere il 99.4% delle possibili coppie di campioni, come si vede in figura 6.30.

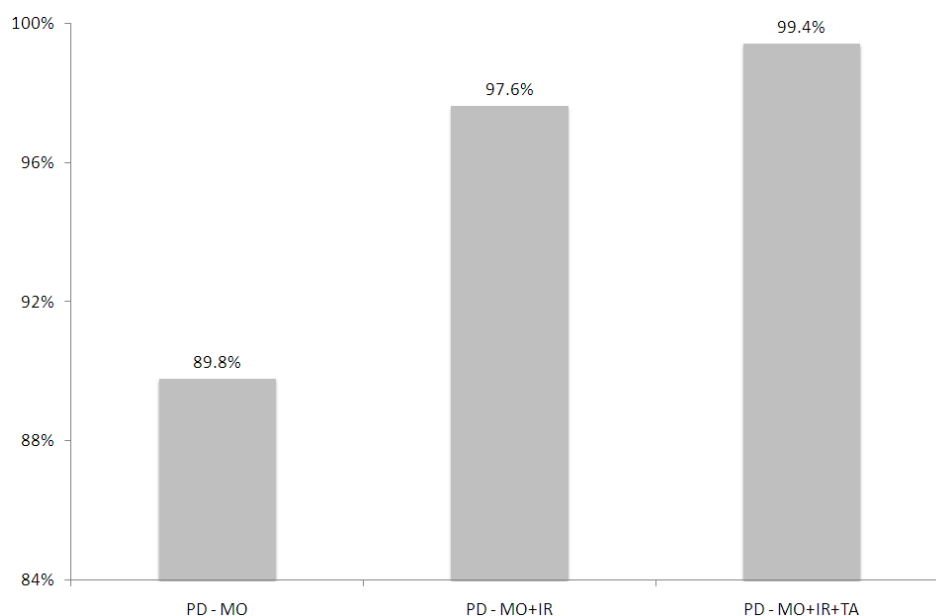


Figura 6.30 – Illustrazione dell'incremento del potere discriminante combinando le tecniche.

Alcuni campioni apparentemente indistinguibili come le schiume 09 e 39, mostrate nel paragrafo relativo ai risultati sperimentali del microscopio si possono differenziare grazie all'utilizzo delle analisi termiche. Anche gli spettri IR riportati in figura 6.31, infatti, risultano confrontabili.

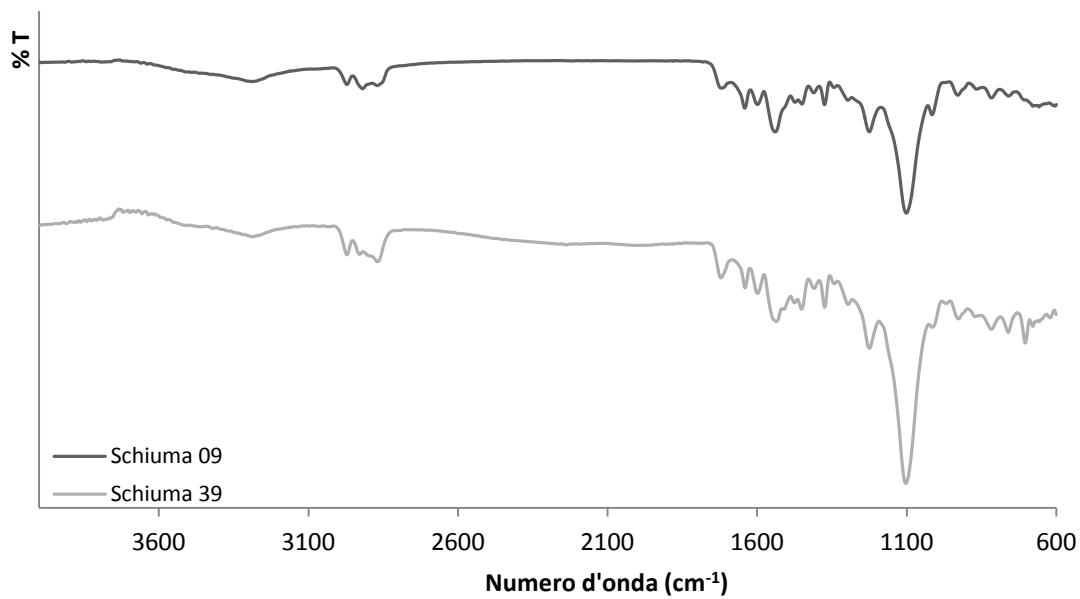


Figura 6.31 – Spettri IR delle schiume 09 e 39 distanziati per permettere un’osservazione chiara.

Poiché sia l’analisi morfologica che quella IR non fornisce criteri di discriminazione si ricorre all’analisi termica. Come si vede in figura 6.32, l’andamento della termogravimetria è diverso. E questo è confermato dall’andamento della derivata di tale curva.

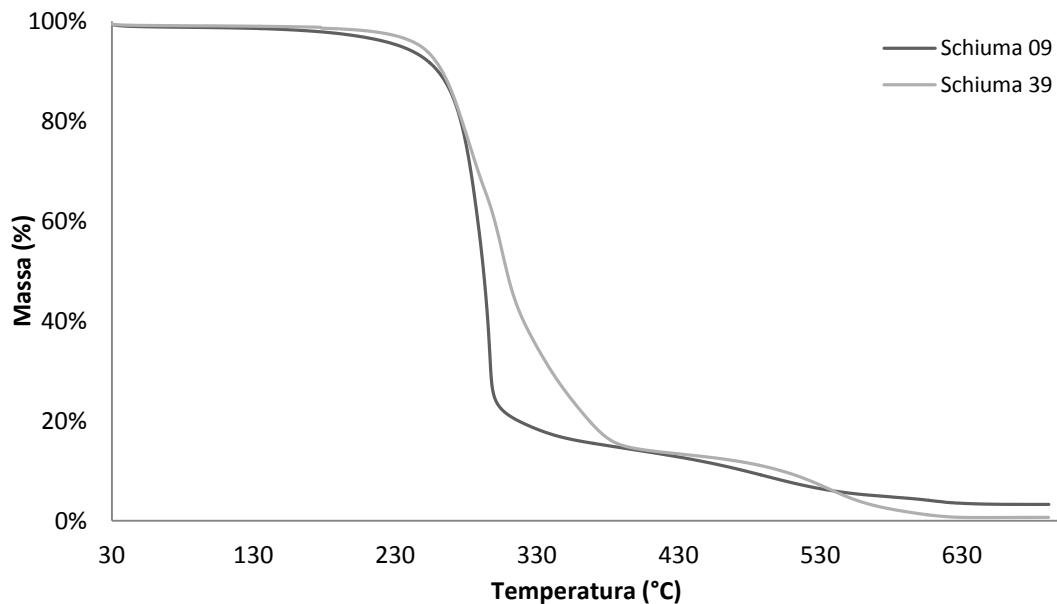


Figura 6.32 – Termogramma di confronto schiume 09 e 39.

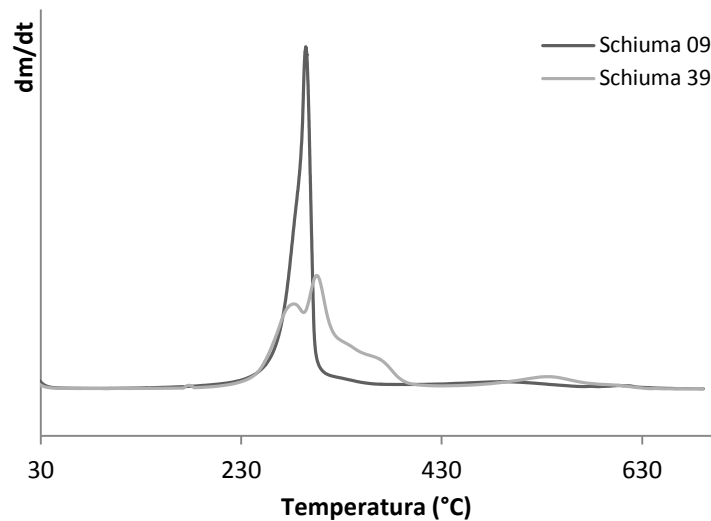


Figura 6.33 – Andamento della derivata del termogramma per le schiume 09 e 39.

L'unione di più tecniche, dunque, consente di elevare il potere discriminante dell'analisi e ottenere gli scopi desiderati.

6.6 *Analisi delle componenti principali*

Se descriviamo una popolazione di campioni in base, ad esempio, a 20 variabili, questi si potranno rappresentare come punti in uno spazio 20-dimensionale, molto difficile da interpretare e analizzare dalla mente umana abituata a ragionare in tre dimensioni.

L'analisi delle componenti principali (PCA)^{50,51} è uno strumento statistico che consente di ridurre un numero elevato di variabili in modo da estrarre e semplificare l'informazione contenuta in una serie di dati sperimentali.

Le variabili che descrivono i dati vengono trasformate in nuove variabili, le componenti principali, che risultano essere delle combinazioni lineari delle variabili originali, e la cui caratteristica principale è quella di massimizzare l'informazione contenuta nelle variabili originali. Le componenti principali, dunque, vengono estratte in modo da massimizzare la varianza di ognuna e con il vincolo di ortogonalità tra tutte.

Si ottiene così un nuovo sistema cartesiano nel quale la componente principale con la maggiore varianza viene proiettata sul primo asse, la seconda componente per varianza, sul secondo asse e così via. Le elevate potenzialità del metodo derivano dal fatto che, in genere, la maggior parte della varianza spiegata si concentra nelle prime, poche, componenti principali, lasciando dispersa su tutte le rimanenti la variabilità residua ed il rumore.

Questo comporta che l'insieme dei dati può essere studiato limitandosi ad analizzare le prime componenti sulla base di qualche criterio generalmente accettato (come ad esempio la frazione di varianza spiegata). Si riesce così a ridurre la dimensionalità dello spazio con cui si ha a che fare, senza però perdere informazioni utili.

Nella figura 6.34 è mostrato un sistema semplice descritto da due variabili che illustra adeguatamente come opera la PCA.

A partire dal baricentro dei punti di uno spazio descritto dalle variabili originali si individua la direzione di massima informazione, cioè la direzione lungo la quale i punti sono più dispersi: viene così estratta la prima componente principale. Se nel sistema originario erano necessarie entrambe le coordinate per distinguere i campioni tra loro, dopo l'applicazione della PCA la varianza è concentrata sulla prima componente principale, che quindi sarà sufficiente per descrivere con efficacia la popolazione.

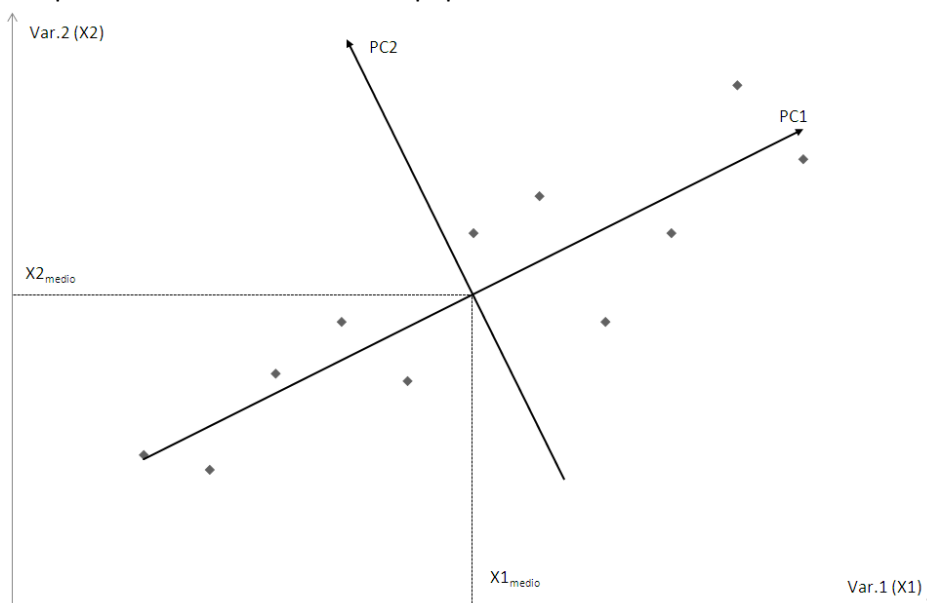


Figura 6.34 – Estrazione di due componenti principali su due sole variabili.

Date le caratteristiche dell'analisi delle componenti principali essa è stata considerata per fornire un supporto nella discriminazione di schiume poliuretaniche diverse e per evidenziare eventuali classi.

Tra le variabili ottenute per le schiume poliuretaniche, che sono state descritte nei paragrafi precedenti, sono state scelte quelle derivanti dalla spettroscopia IR e dai metodi termici:

- | | |
|--|---|
| IR1. Posizione $\delta_{N-H} + \nu_{C-N}$ (cm^{-1}) | IR8. Posizione $\nu_{C=O}$ legame H (cm^{-1}) |
| IR2. Posizione $\nu_{C-N} + \nu_{C-O}$ (cm^{-1}) | IR9. Posizione $\nu_{CH} + \nu_{CH_2}$ (cm^{-1}) |
| IR3. Posizione ν_{C-O-C}^a (cm^{-1}) | IR10. Posizione ν_{N-H} (cm^{-1}) |
| IR4. Posizione ν_{C-O-C}^s (cm^{-1}) | TA1. Variazione massa 1° salto TGA |
| IR5. Posizione ν_{anello} (cm^{-1}) | TA2. Variazione massa 2° salto TGA |
| IR6. Posizione ν_{vinile} (cm^{-1}) | TA3. Posizione picco derivata ca. 300 (°C) |
| IR7. Posizione $\nu_{C=O}$ non legato (cm^{-1}) | TA4. Posizione picco derivata ca. 500 (°C) |

Le osservazioni al microscopio ottico non sono state scelte poiché portavano con sé un'informazione altamente disomogenea e quindi poco sfruttabile.

La varianza associata ad ogni componente principale assume il valore massimo assoluto per la prima, dopodichè tende a diminuire passando alle successive. Come si vede in figura 6.35, le prime due componenti principali ottenute mostrano una varianza spiegata del 55% ritenuta adeguata per gli scopi dell'analisi in questo contesto.

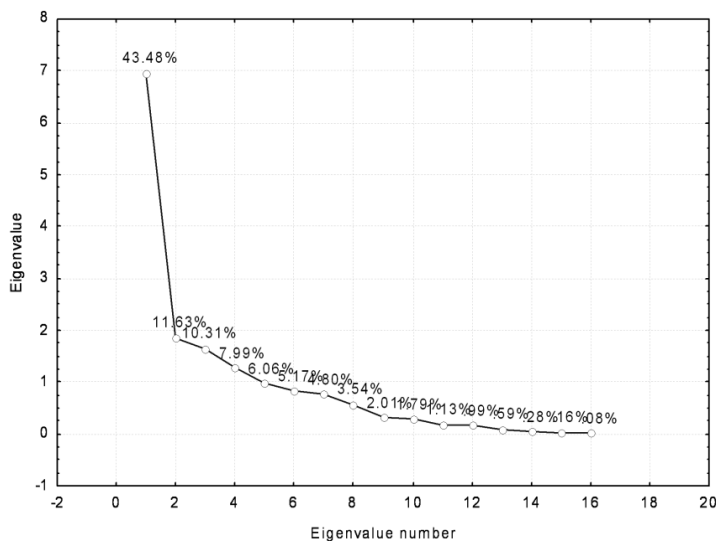


Figura 6.35 – Illustrazione delle varianze spiegate da ciascuna componente principale.

Il loading plot riportato in figura 6.36 consente di analizzare il ruolo di ciascuna variabile nelle prime due componenti principali. Nel grafico è riportata una circonferenza il cui raggio è unitario, tanto più ciascuna variabile si avvicina a 1, tanto più essa sarà significativa per quella componente. Una variabile originale che si trova vicino all'origine degli assi coordinati, invece, risulta essere non rilevante in nessuna delle due componenti principali esaminate. Gruppi di variabili che compaiono vicine nel loading plot indicano che, limitatamente alla varianza spiegata da queste due componenti, esse portano un'informazione simile, e quindi sono correlate. Gruppi di variabili che si trovano in posizioni opposte (formando un angolo piatto) sono anticorrelate e quindi all'aumentare dell'una, l'altra diminuisce. Gruppi di variabili che si trovano in posizioni ortogonali, infine, non sono correlate e sono tra loro indipendenti.

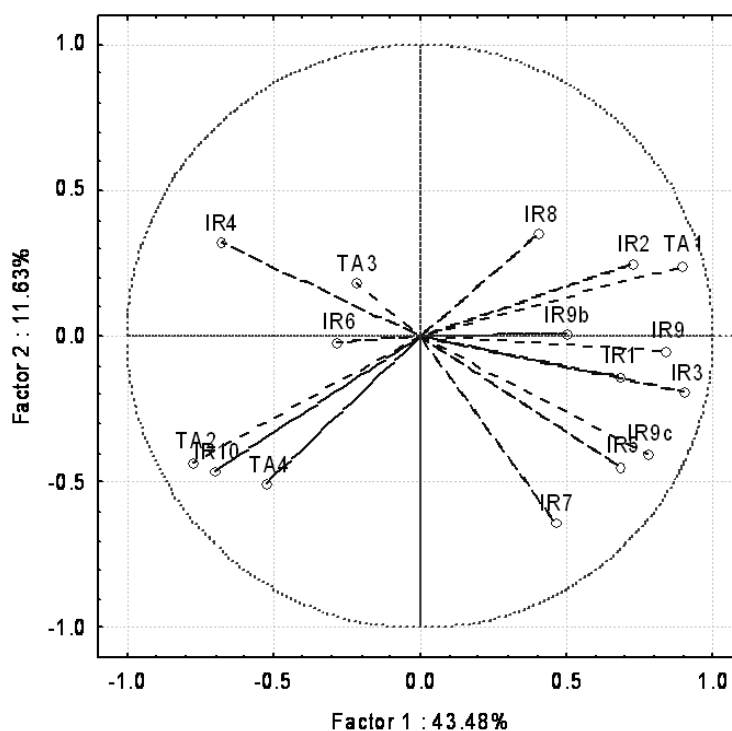


Figura 6.36 – Diagramma in cui sono rappresentate le variabili su PC1 e PC2.

Nel loading plot si possono osservare variabili con un peso diverso rispetto alle prime due componenti. Si possono formulare alcune osservazioni:

- IR6 e TA3 non sono significative perché sono molto vicine all'origine;
- TA1 e TA2 sono anticorrelate: all'aumentare della perdita in massa percentuale del primo salto termogravimetrico quella del secondo diminuirà;
- TA2 e TA4 sono correlate: si riferiscono allo stesso salto termogravimetrico (perdita in massa percentuale e posizione del picco della derivata);
- TA2 e IR8 sono anticorrelate: il segnale di $\nu_{C=O}$ legame H è presente solo nei polieteri – uretani, caratterizzati da una perdita in massa percentuale del primo salto generalmente ampia;
- TA1 è correlata a IR2 e anticorrelata a IR10: la perdita di massa percentuale del primo salto (depolymerizzazione e degradazione dei frammenti alifatici e della catena polimerica, rottura dei legami uretanici e delle catene di polioli) aumenta se è presente $\nu_{C-N} + \nu_{C-O}$ e aumenta se la posizione ν_{N-H} si sposta a lunghezze d'onda inferiori. La presenza di IR2 equivale a definire il campione come poliuretano così come IR10 è minore per campioni poliuretano. IR10 è una variabile coinvolta nella degradazione termica dei polieteri – uretani, la rottura del legame N-H porta alla formazione di CO_2 . Esiste quindi una relazione per cui tanto più il suo numero d'onda è inferiore maggiore sarà la perdita in massa associata al primo salto. Anche IR2 è coinvolta nel meccanismo di degradazione termica. La rottura dei legami C-N e C-O porta alla formazione di ammine, olefine e anidride carbonica.

Non si concentra ulteriormente l'attenzione sulle correlazioni tra le posizioni delle lunghezze d'onde poiché è verosimile che spostamenti della posizione di frequenze vibrazionali IR tipiche siano vicendevolmente influenzati.

Il diagramma di dispersione dei campioni (score plot) consente di analizzare il comportamento degli oggetti nelle diverse componenti principali, e le loro similarità. È dunque possibile notare raggruppamenti di oggetti simili (clusters), la presenza di oggetti particolari (outliers), il manifestarsi di particolari regolarità e distribuzioni. I grafici biplot sono l'unione di loading plot e score plot e si usano talvolta per rappresentare contemporaneamente oggetti e variabili al fine di poter valutare le relazioni che intercorrono tra essi.

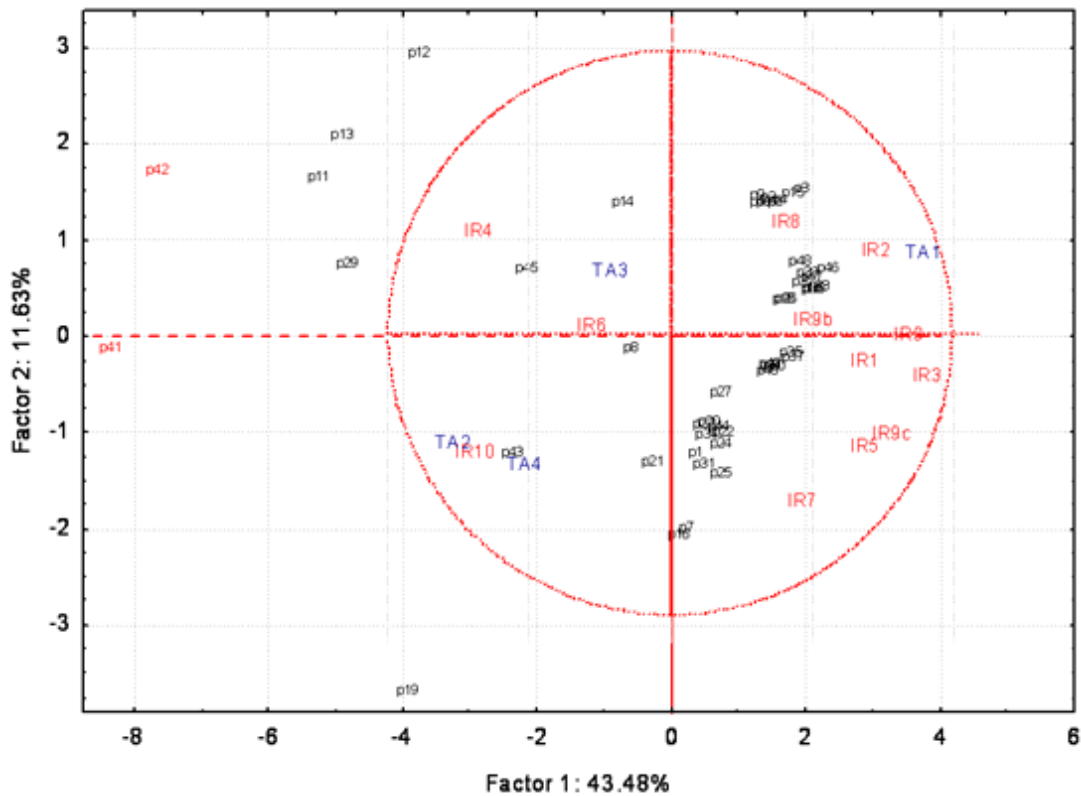


Figura 6.37 – Diagramma di dispersione di campioni e variabili su PC1 e PC2 (con p1-49 si intendono i campioni).

Il grafico biplot mostra come l’analisi a due componenti principali è in grado di distinguere alcuni gruppi e degli outliers. Molto significativo notare come i campioni simili per utilizzo finale si raggruppino, eccetto il gruppo C che contiene sia imbottiture sia imballaggi.

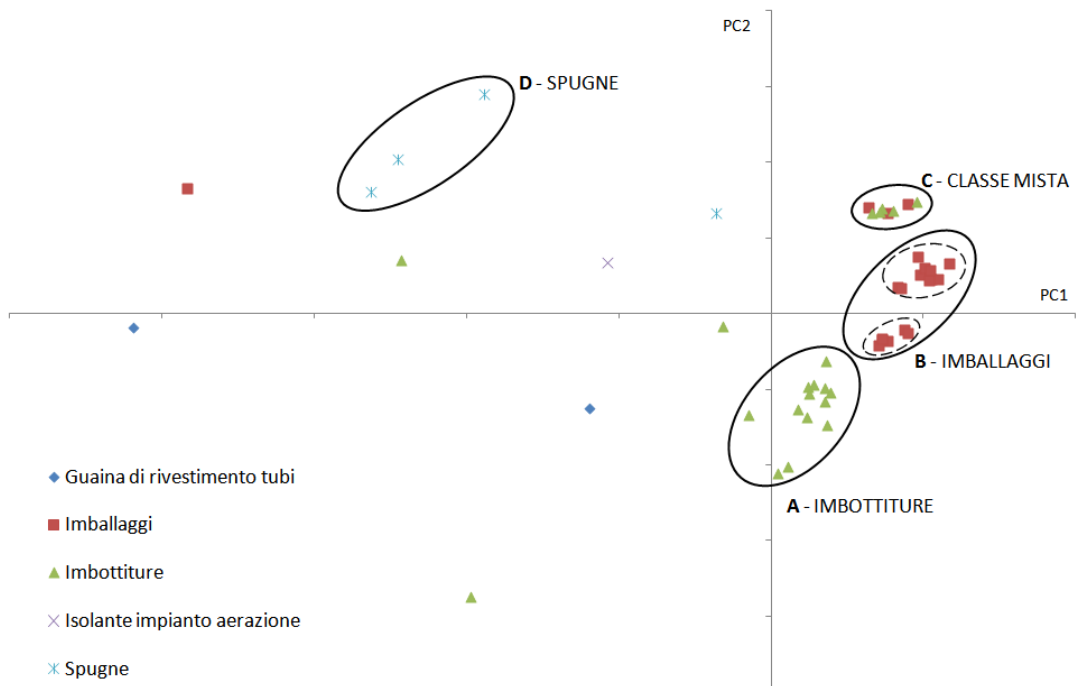


Figura 6.38 – Score plot in cui si evidenzia la formazione di classi di campioni secondo utilizzo finale.

La tabella 6.17 riassume tali suddivisioni. Alcune classi si dividono in ulteriori sottoclassi. Nella classe degli imballaggi, ad esempio, questo è evidente: le due sottoclassi possono essere imputabili a differenti additivi (agenti rigonfianti per esempio) impiegati durante il processo di produzione.

Tabella 6.17 – Campioni appartenenti alle classi evidenziate da PCA e relativo utilizzo finale.

<u>IMBOTTITURE</u>			
Schiuma 01	Imbottitura sedia	Schiuma 23	Imbottitura sedia
Schiuma 05	Imbottitura sedia	Schiuma 24	Imbottitura sedia
Schiuma 07	Imbottitura sedia	Schiuma 25	Imbottitura sella motorino
Schiuma 16	Imbottitura sella bici	Schiuma 27	Imbottitura sella bici
Schiuma 20	Imbottitura sedia	Schiuma 31	Imbottitura sella motorino
Schiuma 21	Imbottitura sella motorino	Schiuma 34	Imbottitura sella motorino
Schiuma 22	Imbottitura sella bici	Schiuma 44	Imbottitura sedia
<u>IMBALLAGGI - a</u>			
Schiuma 18	Imballaggio	Schiuma 36	Imballaggio
Schiuma 26	Imballaggio	Schiuma 38	Imballaggio
Schiuma 28	Imballaggio	Schiuma 46	Imballaggio
Schiuma 32	Imballaggio	Schiuma 47	Imballaggio
Schiuma 33	Imballaggio	Schiuma 48	Imballaggio
<u>IMBALLAGGI - b</u>			
Schiuma 30	Imballaggio	Schiuma 39	Imballaggio
Schiuma 35	Imballaggio	Schiuma 40	Imballaggio
Schiuma 37	Imballaggio	Schiuma 49	Imballaggio
<u>CLASSE MISTA IMBOTTITURE - IMBALLAGGI</u>			
Schiuma 02	Imbottitura sedia	Schiuma 09	Imballaggio
Schiuma 03	Imbottitura sedia	Schiuma 10	Imbottitura fasciatoio
Schiuma 04	Imbottitura sedia	Schiuma 15	Imballaggio
Schiuma 06	Imballaggio	Schiuma 17	Imbottitura sedia
<u>SPUGNE</u>			
Schiuma 11	Spugna	Schiuma 13	Spugna
Schiuma 12	Spugna		
<u>OUTLIERS</u>			
Schiuma 41	Guaina rivestimento tubo	Schiuma 29	Imbottitura sella bici
Schiuma 42	Imballaggio	Schiuma 14	Spugna
Schiuma 19	Imbottitura sedia	Schiuma 43	Guaina rivestimento tubo
Schiuma 08	Imbottitura sella bici	Schiuma 45	Isolante impianto aerazione automobile

Nel grafico biplot si può inoltre osservare come la prima componente distribuisce i poliesteri – uretani sulla parte destra del grafico mentre i poliesteri – uretani e altri tipi di polimeri si trovano a sinistra. La prima componente è fortemente influenzata da IR4, IR10 e TA2, l'andamento di queste variabili avvala la tesi appena esposta:

- IR4 rappresenta la posizione del segnale ν_{C-O-C}^s , frequenza vibrazionale caratteristica dei soli poliesteri – uretani. I poliesteri, dunque, non hanno questo segnale e nel grafico biplot si trovano nella parte opposta.
- IR10 rappresenta la posizione della banda ν_{N-H} , i poliesteri sono caratterizzati da lunghezze d'onda inferiori e infatti nel grafico biplot si trovano nella parte opposta.
- TA2 rappresenta il secondo salto termogravimetrico che appare poco marcato nei poliesteri – uretani come conferma la posizione nel grafico biplot.

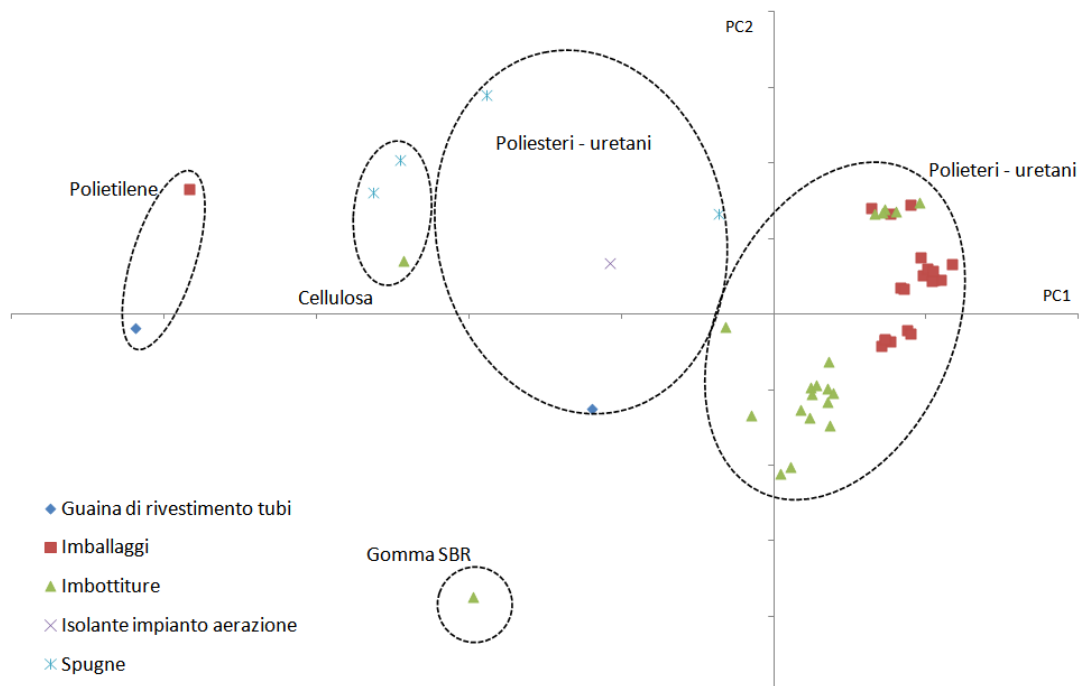


Figura 6.39 – Score plot in cui si evidenzia la suddivisione secondo classe chimica di appartenenza.

La seconda componente principale potrebbe essere in qualche modo spiegata dalle entità dei salti termogravimetrici. Si osserva, infatti, che la classe imbottiture presenta la media dei due salti rispettivamente uguale al 70% e al 26%, gli imballaggi-b all'85% e al 13%, gli imballaggi-a all'87% e all'8% e la classe mista all'86% e al 10%. L'analisi termica fornisce delle indicazioni sulla struttura della schiuma, a seconda dell'utilizzo finale varierà la morbidezza e questo parametro potrebbe essere collegato. Si potrebbe ipotizzare che la seconda componente ponga sotto l'asse orizzontale i campioni con entità del primo salto minori. È interessante osservare come i gruppi creati dall'analisi morfologica al microscopio si possano riscontrare anche nella distribuzione dei campioni sulle prime due componenti principali. Tra questi anche i campioni 38 e 46 che, come anticipato in precedenza, sono caratterizzati dalla stessa provenienza.

La PCA, dunque, consente di rappresentare in modo più semplice e intuitivo la distribuzione dei campioni utilizzati. Sarebbe interessante poter effettuare l'analisi statistica su campioni non incogniti e valutare eventuali correlazioni con produttori e processi produttivi.

6.7 Campioni trattati

Alcuni campioni sono stati sottoposti a diversi tipi di trattamento che potrebbero verificarsi in una situazione reale e che potrebbero fornire informazioni sulla ricostruzione degli eventi o permettere di risalire al luogo in cui è stato commesso il crimine.

I campioni sono stati sottoposti a quattro tipi di trattamento per un periodo di 70 giorni:

- immersione in acqua;
- esposizione, sul davanzale della finestra, alle intemperie;
- sotterramento in ambiente con calcinacci;
- sotterramento in terriccio.

Il parametro che colpisce immediatamente dopo tali trattamenti è rappresentato da eventuali variazioni più o meno marcate nel colore macroscopico del campione dopo asciugatura o lavaggio, se previsti.

Parecchi campioni, tra quelli sottoposti a trattamento, presentano differenze osservabili a occhio nudo dopo trattamento subito, come si vede nelle figure 6.40 e 6.41. In tabella 6.18 sono riportate le variazioni osservate mediante confronto delle diverse analisi a cui sono stati sottoposti i campioni trattati rispetto alle schiume originali.

Tabella 6.18 – Illustrazione riassuntiva delle variazioni riscontrate nei campioni sottoposti a immersione ed esposti alle intemperie. In grassetto le differenze rilevate.

	Trattamento di immersione			
	Osservazioni a occhio	Microscopio ottico	Spettroscopia IR	Met. Termici
Schiuma05	più scuro	leggermente più chiaro	differenze molto significative	differenze molto significative
Schiuma06	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza
Schiuma19	leggermente sbiadito	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza
Schiuma35	più chiaro	leggermente più scuro	nessuna differenza	differenze significative
Schiuma36	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza
Schiuma38	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza
Schiuma40	leggermente sbiadito	nessuna differenza	nessuna differenza	secondo salto appiattito

	Trattamento di intemperie			
	Osservazioni a occhio	Microscopio ottico	Spettroscopia IR	Met. Termici
Schiuma06	più scuro	nessuna differenza	nessuna differenza	nessuna differenza
Schiuma35	leggermente più opaco	nessuna differenza	nessuna differenza	leggere differenze
Schiuma36	meno brillante, più opaco	nessuna differenza	nessuna differenza	leggere differenze
Schiuma37	più scuro	nessuna differenza	nessuna differenza	leggere differenze (solo DSC)
Schiuma38	meno brillante, più opaco	nessuna differenza	nessuna differenza	leggere differenze (solo DSC)
Schiuma43 (30 gg)	più scuro	nessuna differenza	differenze significative	nessuna differenza
Schiuma43 (70 gg)	più scuro	nessuna differenza	differenze significative	nessuna differenza

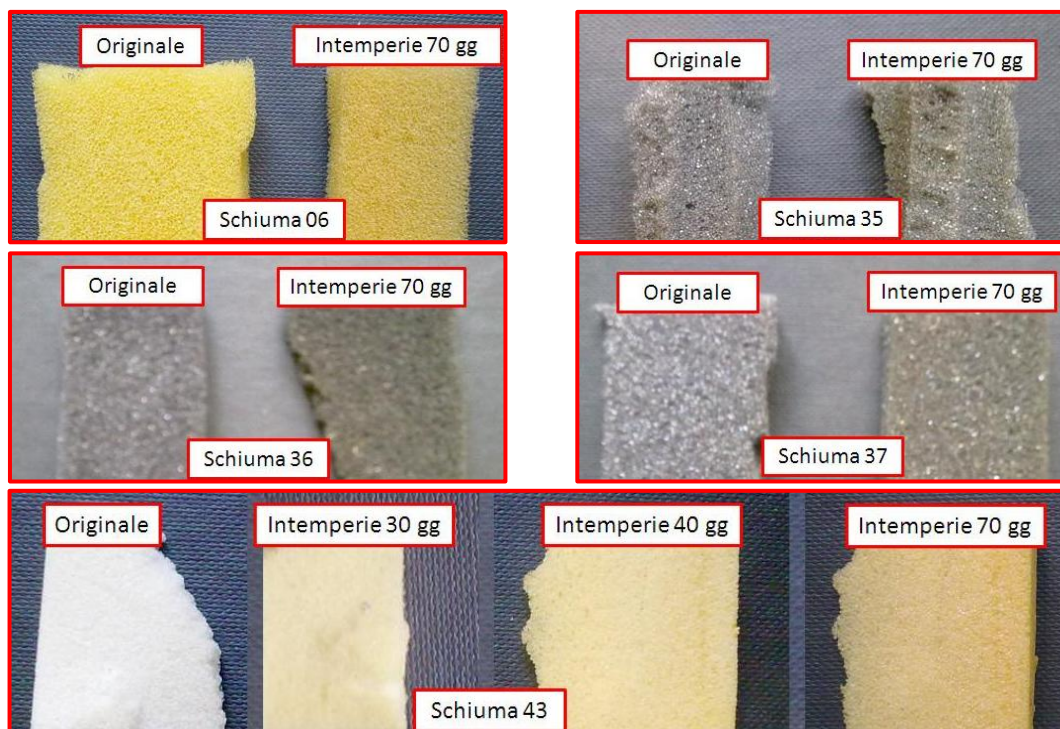


Figura 6.40 – Schiume poliuretaniche sottoposte ad intemperie.

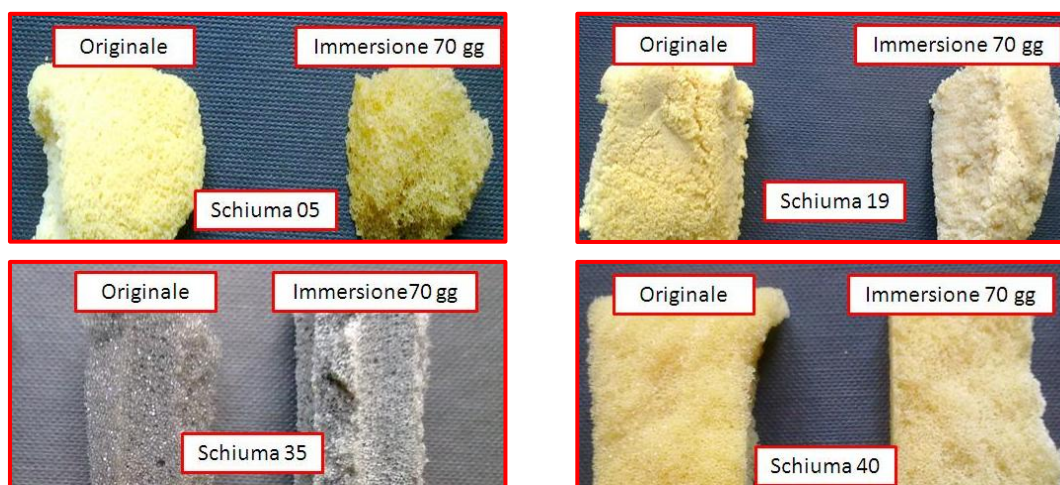


Figura 6.41 – Schiume poliuretaniche sottoposte ad immersione.

Si nota inoltre che la schiuma 05 ha perso la tendenza a sbriciolarsi dopo trattamento e la schiuma 35 rilascia una polvere bianca molto fine.

Le differenze di colore macroscopico, però, non sono state rilevate microscopicamente.

L'analisi IR non evidenzia differenze dopo trattamenti se non per la schiuma 05 e la schiuma 43. Nel primo caso le modifiche sono rilevanti, come si vede in figura 6.42.

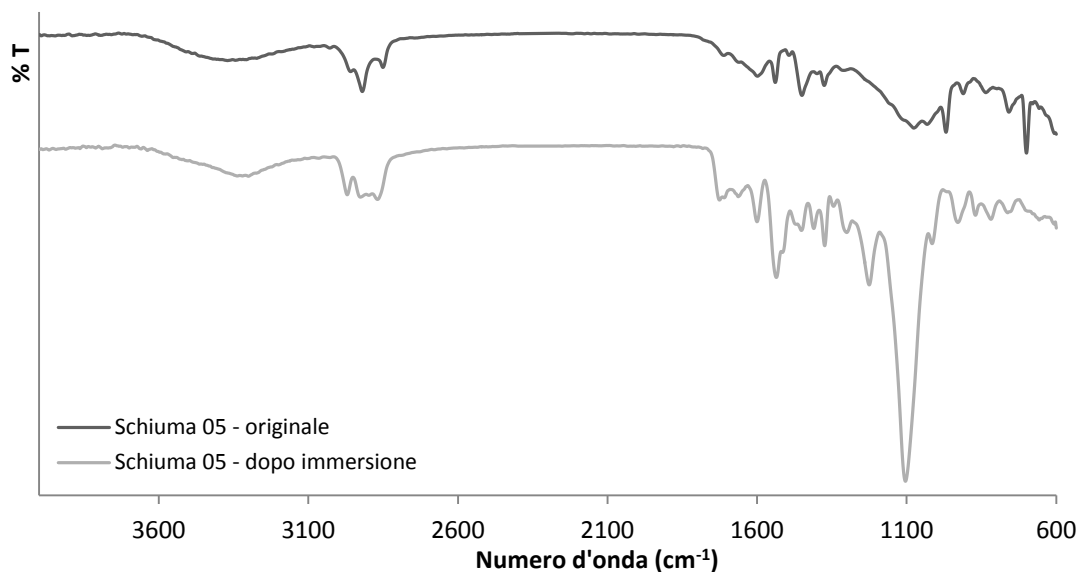


Figura 6.42 – Spettro IR di confronto della schiuma 05 prima (in alto) e dopo trattamento di immersione (in basso). Spettri distanziati per fornire uno spettro di confronto chiaro.

Lo spettro del campione tal quale era stato erroneamente interpretato come gomma SBR. In realtà, dopo immersione in acqua il campione ha generato uno spettro tipico di un poliuretano – uretano. Nel campione tal quale la banda degli inorganici copre i picchi relativi a stretching C-N e C-O, e C-O-C. L'immersione in acqua ha allontanato additivi e altre sostanze inorganiche. L'ipotesi viene accreditata dal fatto che il campione ha perso la tendenza a sbriciolarsi dopo immersione e dai dati della termogravimetria, dove i valori della massa del residuo e di quella associata al secondo salto sono drasticamente diminuiti. Lo spettro IR dell'altro campione che era stato identificato come gomma SBR (schiuma 19) non ha subito variazioni dopo il trattamento di immersione.

Anche lo spettro IR della schiuma 43 trattata evidenzia differenze significative rispetto all'originale. In figura 6.43 si può osservare una banda intensa relativa al carbonile che indica un'avvenuta ossidazione del poliuretano, confermata dal colore più scuro.

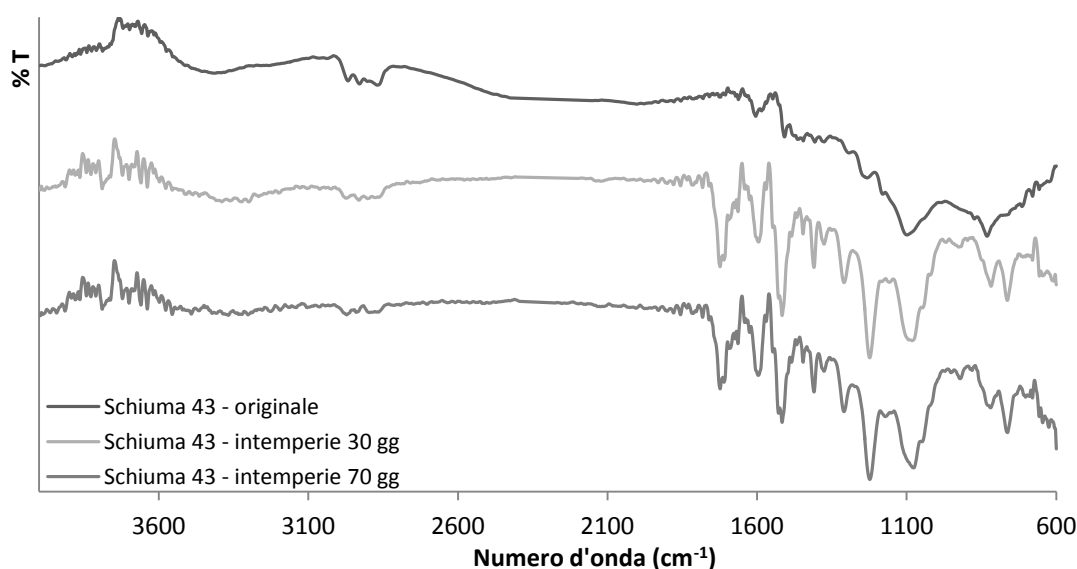


Figura 6.43 – Spettro IR di confronto della schiuma 43 tal quale (in alto), dopo trattamento alle intemperie per 30 giorni (al centro) e 70 giorni (in basso). Spettri distanziati per fornire uno spettro di confronto chiaro.

Queste analisi evidenziano come gli spettri non cambino di molto in caso di trattamento per 30 o 70 giorni; questo indica come le modifiche dovute all'ambiente avvengano in tempi minori al mese.

Tutto questo sottolinea l'importanza di porre sempre attenzione alla presenza di eventuali residui inorganici che potrebbero alterare la percezione dello spettro IR acquisito.

I metodi termici rivelano alcune differenze nei termogrammi di confronto. Il comportamento termico della schiuma 05 prima e dopo trattamento mostra ampie differenze, come si vede in figura 6.44.

Le analisi termogravimetriche evidenziano un andamento differente e un residuo inferiore per il campione trattato. L'andamento del campione originale presenta il primo salto che inizia a temperature leggermente inferiori e si conclude a temperature superiori con pendenza inferiore. Si può ipotizzare che il residuo finale superiore per il campione originale sia dovuto alla combustione non completa causata da residui inorganici e che questi rallentino la pirolisi in quanto rendono difficile l'ingresso di aria e anche l'uscita di gas di combustione.

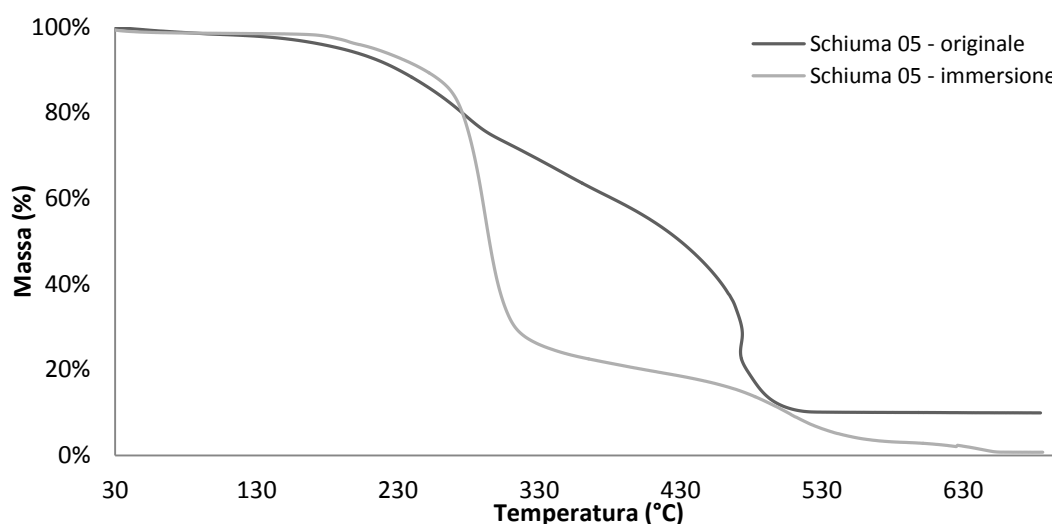


Figura 6.44 – Termogramma TGA di confronto della schiuma 05 prima e dopo immersione.

La DTG (in figura 6.45) fornisce un'idea dell'andamento della TGA. I due comportamenti sono diversi, quello del campione trattato presenta il picco intenso invertito con quello minore. Il primo picco evidenzia una pendenza relativa al primo gradino della TGA molto inferiore per il campione originale, l'opposto si può dire per il secondo picco.

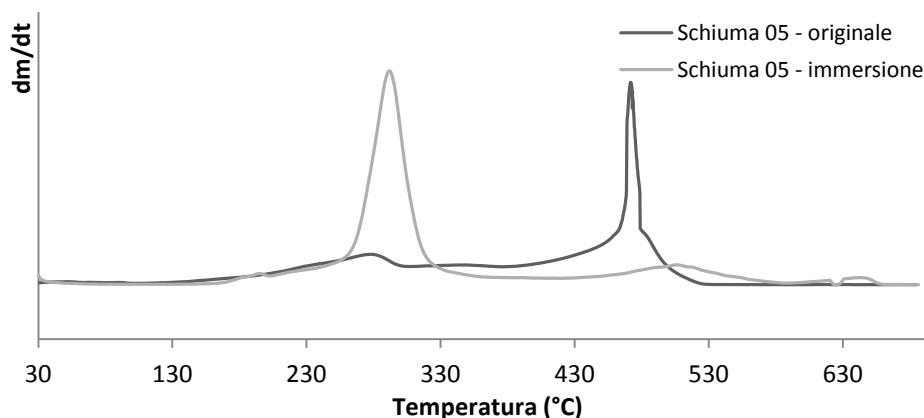


Figura 6.45 – Termogramma DTG di confronto della schiuma 05 prima e dopo immersione.

Il campione 40 sottoposto ad immersione presenta il secondo salto appiattito e spostato verso l'alto, come si vede in figura 6.46.

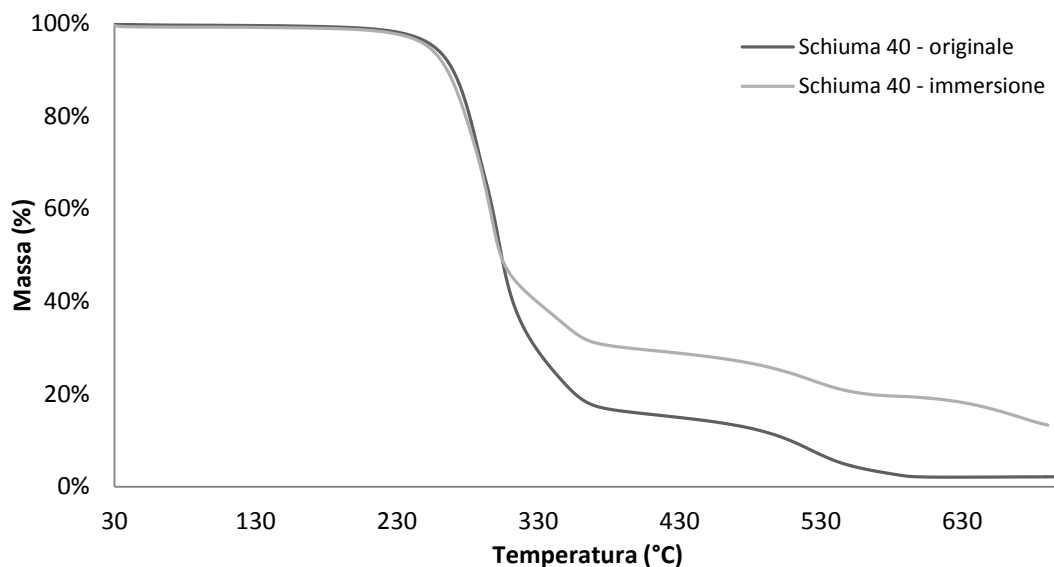


Figura 6.46 – Termogramma TGA di confronto della schiuma 40 prima e dopo immersione.

Le analisi TGA, inoltre, evidenziano come il campione 35 sottoposto ad immersione presenti il secondo plateau appiattito verso l'alto. Le derivate della massa rispetto alla temperatura non sono esattamente sovrapponibili, mentre il campione lasciato alle intemperie presenta un picco aggiuntivo. Le schiume 36, 37, 38 presentano risposte alle analisi termiche leggermente differenti; in particolar modo l'andamento di DTG e DSC è leggermente modificato. Trovare una spiegazione a tali fenomeni non rappresenta lo scopo del lavoro di tesi, si può ipotizzare che il polimero abbia subito una reazione per effetto del trattamento oppure che il polimero abbia assorbito qualche specie che può catalizzare altre reazioni durante la degradazione termica.

Interessanti sono i valori percentuali associati alla schiuma 06 riportati in tabella 6.19. Le terne di valori riferite al campione tal quale e a quello trattato presentano valori concernenti la perdita di massa assolutamente coincidenti ma valori di massa residua uno il doppio dell'altro.

Tabella 6.19 – Terna di valori riferita ad esame termogravimetrico della schiuma 06.

	Variatione massa 1° salto	Variatione massa 2° salto	Massa residua
Schiuma 06	86%	10%	3,5%
Schiuma 06 - intemperie	86%	10%	1,8%

Questo avvalorava la tesi per cui il valore residuo è molto dipendente dalla presenza di impurezze di vario genere. È ipotizzabile che il campione trattato abbia perso alcune di queste.

I campioni sottoposti a trattamento sotto terra evidenziano in prima analisi un aspetto più scuro come prevedibile poiché ricoperti di terra. Quelli posti sotto ai calcinacci, invece, mostrano alcuni residui puntiformi sulle schiume. Entrambi gli effetti sono particolarmente evidenti nei campioni chiari.

Poiché analizzare i campioni così ottenuti avrebbe prodotto analisi influenzate dalla presenza di tali sostanze, si è proceduto al lavaggio delle schiume e ad asciugatura. A

questo punto i campioni sono di aspetto macroscopico uguale ai relativi originali e l'analisi di questi campioni non ha prodotto alcuna variazione per tutte le tecniche impiegate.

Alcune differenze sulle analisi termiche e sulla spettroscopia IR attraggono l'attenzione sulla storia che ha subito il reperto. Se esso viene ritrovato in un luogo chiuso, o comunque riparato, il periodo che intercorre tra l'evento criminoso e il ritrovamento del reperto assume un'importanza relativa. Se la scena del crimine risulta sensibile a eventi atmosferici o altri possibili interventi degradativi bisogna considerare con attenzione l'attendibilità limitata delle analisi termiche e spettroscopiche. Vale la pena osservare la curva derivata e eventualmente accertare andamenti anomali. Le osservazioni morfologiche, invece, non presentano differenze significative a livello microscopico fatte salve piccole deviazioni di tonalità.

Il ritrovamento di un reperto, quindi, diventa non solo meno probabile con il passare del tempo⁶ ma anche meno significativo in quanto la storia che può aver subito è ignota.

7. Conclusioni e prospettive

Lo scopo di questo lavoro di tesi era quello di sviluppare alcune tecniche che potessero essere usate come fondamento di un protocollo per la caratterizzazione a scopo forense di schiume poliuretaniche. È stata valutata la capacità discriminante di tre principali tecniche in una popolazione di 49 campioni di diversa provenienza.

Sono stati scelti metodi semplici e non distruttivi, quali la microscopia ottica e la spettroscopia infrarossa a riflessione totale attenuata, in modo da rendere questi esami realizzabili con una strumentazione relativamente poco costosa. A queste due tecniche si aggiunge la termogravimetria, in grado di fornire informazioni complementari anche se con il difetto di essere distruttiva. Questa proprietà la rende utilizzabile solo laddove la quantità di campione rinvenuta sulla scena del crimine non sia troppo esigua.

Le schiume sono state confrontate facendo pieno uso del potere discriminante di ciascun metodo. Il potere discriminante aumenta unendo le tecniche e raggiunge il 99.4%.

A queste tecniche si potrebbe aggiungere la risonanza magnetica nucleare a basso campo con la quale si potrebbe valutare la mobilità delle catene e la natura chimica dei campioni come ulteriore parametro discriminante. A tal proposito è stata intrapresa una collaborazione con il dipartimento di scienze dei materiali dell'università di Milano Bicocca. I risultati sulla parte di campioni analizzati appaiono ben discriminanti anche se la tecnica richiede quantità ingenti di campione.

Ciò non ne pregiudica necessariamente l'utilità. Infatti, l'analisi forense può essere applicata anche a casi civili in cui l'obiettivo sia quello di individuare le cause dell'eventuale inadeguatezza funzionale di materiali polimerici. In questi casi la quantità di reperto utilizzabile per le analisi è decisamente maggiore.

L'analisi delle componenti principali ha reso possibile la rappresentazione delle schiume in uno spazio bidimensionale evidenziando la formazione di clusters per utilizzo del prodotto finito. Sarebbe molto interessante sviluppare queste analisi sperimentali su campioni di origine nota in modo da ricercare particolari marker e valutare l'eventuale formazione, sulle prime due componenti principali, di clusters per produttore e metodologia di produzione. In questo modo sarebbe anche possibile realizzare una banca dati che permetta di risalire al produttore dell'oggetto ed, eventualmente, alla zona in cui esso potrebbe essere stato acquistato.

Questo lavoro di tesi dovrebbe essere visto come un contributo alle procedure di analisi forense, ma soprattutto come un richiamo a porre l'attenzione su questa tipologia di prove che, se opportunamente utilizzate, potrebbero essere di aiuto nella ricostruzione di eventi criminali.

Parallelamente alla materia forense, potrebbe essere possibile sfruttare le informazioni raccolte grazie alle tecniche descritte come parametri per il controllo della qualità in prodotti a matrice poliuretaniche. In aggiunta alle metodologie impiegate in questo lavoro di tesi, si ritiene molto promettente la tecnica di risonanza magnetica nucleare a basso campo, che permette di valutare la quantità di idrogeno presente e la mobilità delle catene, offrendo una valutazione quali-quantitativa dei diversi segmenti di catena e quindi dell'ottimale decorso del processo di polimerizzazione.

Bibliografia

1. M.M. Houck, Trace evidence analysis, Wiley, Elsevier (USA), **2004**.
2. R. Blackledge, Forensic Analysis on the cutting edge, Wiley, Hoboken (USA), **2007**.
3. J. Fraser, R. Williams, Handbook of Forensic Science, Willian Publishing, Cullompton (Gran Bretagna), **2009**.
4. ISOPA, European Diisocyanate and Polyol Producers Association, www.polyurethanes.org.
5. N. S. Parson, M. H. W. Lam, S.E. Hamilton, F. Hui, A preliminary investigation into the comparison of dissolution/digestion techniques for the chemical characterization of polyurethane foam, *Science & Justice*, 50, 177, **2010**.
6. K. G. Wiggins, A. Emes, L. H. Brackley, The transfer and persistence of small fragments of polyurethane foam onto clothings, *Science & Justice*, 42, 105, **2002**.
7. G. Reed, C. Lofts, T. Coyle, A population study of polyurethane foam fragments recovered from the surface of 100 outer-garments, *Science & Justice*, 50, 127, **2010**.
8. N. S. Parson, C. A. Mountain, Investigating polyurethane foam as a form of trace evidence, *Science & Justice*, 47, 24, **2007**.
9. C. Prisacariu, Polyurethane Elastomers - From Morphology to Mechanical Aspects, SpringerWienNewYork, Vienna (Austria), 1-24, **2011**.
10. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Weinheim (Germania), 665-711, **1989**.
11. H.S. Kaufman, J.Falchetta, Introduction to polymer science and technology, Wiley-Interscience, Hoboken (USA), **1977**.
12. Huntsman, Enriching lives trough innovation, <http://www.huntsman.com/eng/Innovation/Innovation/index.cfm?PageID=8592>.
13. Flexible Polyurethane Foam, American Chemistry Council, <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/Flexible-Foam>.
14. "The Socio-Economic Impact of Polyurethanes in the United States from the American Chemistry Council" The Polyurethanes Recycle and Recovery Council (PURRC), a committee of the Center for the Polyurethanes Industry February **2004**. Retrieved **2007**.
15. M. Abramowitz, M.W. Davidson, Olympus Microscopy Resource Center – Anatomy of the microscope, <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/introduction.html>.
16. G.S. Landsberg, Ottica – Prima parte, Mir, Mosca (Russia), **1976**.
17. Nicosia, relazione sul microscopio confocale a scansione laser multifotone, **2009**.
18. M. Abramowitz, M.W. Davidson, Olympus Microscopy Resource Center – Introduction to reflected light, <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/reflected.html>.
19. M. Abramowitz, M.W. Davidson, Olympus Microscopy Resource Center – Reflected light, <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/reflectkohler.html>.
20. Scheda tecnica Leica DM4000 M for Materials Sciences The New Digital Microscope Series. Versatile Upright Microscope for Materials Analysis Leica DM4000 M, <http://www.leica-microsystems.com/products/light-microscopes/industrial-materials/upright-microscopes/details/product/leica-dm4000-m/>.

21. J. Robertson, M. Grieve, *Forensic Examination of Fibres*; Taylor & Francis: Londra (Gran Bretagna), **1999**.
22. P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley, Hoboken (USA), **2007**, 321-348.
23. E. Goormaghtigh, V. Raussens, J.M. Ruyschaert, *Attenuated total reflection infrared spectroscopy of proteins and lipids in biological membranes*, *Biochimica et Biophysica Acta*, 105, 1422, **1999**.
24. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), Technical note, PerkinElmer.
25. The Hebrew University of Jerusalem, The Interdepartmental Equipment Facility, The FTIR Spectrometer, <http://departments.agri.huji.ac.il/zabam/FTIR.html>.
26. FT-IR Reflection Techniques, Vladimír Setnička, Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague.
27. <http://www.vscht.cz/anl/vibspec/FTIR%20Reflection%20Techniques.pdf>.
28. Centre for Research in NanoEngineering, Infrared /UV Spectroscopy, <http://www.upc.edu/crne/infrastructure/infrared-uv-spectroscopy>.
29. K. Pielichowski, J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology Limited, Shrewsbury (United Kingdom), **2005**.
30. C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers - From Morphology to Mechanical Aspects*, Springer Science, Vienna (Austria), 74-89, **2011**.
31. A. Zanardo, *Nanocompositi a base di polietilene e montmorillonite: struttura e morfologia*, Tesi di laurea specialistica, Università degli studi di Padova, A.A. **2006/2007**.
32. S.V. Levchik, E.D. Weil, *Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes – a review of the recent literature*, *Polymer International* 53, 1585, **2004**.
33. V. Tiozzo Netti, *Caratterizzazione di espansi poliuretani con migliorata reazione al fuoco*, tesi di laurea triennale in ingegneria dei materiali, facoltà di ingegneria, dipartimento di processi chimici dell'ingegneria, Università degli studi di Padova, A.A. **2010/2011**.
34. M. Di Foggia, *Studio di biomateriali usati come scaffold per tissue engineering e loro caratterizzazione con tecniche spettroscopiche vibrazionali e di analisi termica*, dottorato di ricerca, *Biotechnologie Mediche*, Università di Bologna, **2008**.
35. T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis – Fundamentals and applications to polymer science*, Wiley, Chichester, (Gran Bretagna), **1994**.
36. DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter Operator's Manual, **1998**.
37. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia (USA), **1998**.
38. *Simultaneous Differential Scanning Calorimetry & Thermogravimetric Analysis*, http://www.fisk.edu/~aburger/Published03_06/Measurement_/Thermal/DSC_TGA/dsc_tga.html.
39. W.C. Roberts-Austen, *Differential Measuring Setup with Inert Reference*, <http://www.nobadscience.com/therm3.htm>, **1899**.
40. Modesti M., Simioni F., Albertin P., *Thermal and thermal oxidative degradation of polyurethane foams filled with ammonium phosphate*, *Cellular Polymers*, vol 13, no. 2, **1994**.

41. M. Modesti, A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin, Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2166, **2008**.
42. M. Zambon, A. Lorenzetti, M. Modesti, Sviluppo di espansi poliuretani nanocompositi con migliorata reazione al fuoco, tesi di laurea magistrale in ingegneria chimica e dei processi industriali, Università degli studi di Padova, A.A. **2010/2011**.
43. K.W. Smalldon, A.C., Moffat, The Calculation of Discriminating Power for a Series of Correlated Attributes, *Journal of the Forensic Science Society*, 13, 291, **1973**.
44. N.A. Dal Fanti, Spettroscopia IR di polimeri, Thermo Optek S.p.A, Cinisello Balsamo (Italia), **2000**.
45. D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra, Wiley – interscience, Hoboken (USA), **2003**.
46. J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers, 10815–10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (Gran Bretagna), **2000**.
47. P.J. Corish, Identification and Analysis of Polyurethane Rubbers by Infrared Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 31, 1298, **1959**.
48. D.W. Hatchett, G. Kodippili, J.M. Kinyanjui, F. Benincasa, L. Sapochak, FTIR analysis of thermally processed PU foam, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 555, **2005**.
49. M.J. Elwell, A.J. Ryan, H.J.M. Grunbauer, H.C. Van Lieshout, In-Situ Studies of Structure Development during the Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchrotron SAXS, and Rheology, *Macromolecules*, 29, 2960, **1996**.
50. M.A. Sharaf, D.L. Illman, B.R. Kowalski, Chemometrics, Wiley – Interscience, Hoboken (USA), **1986**.
51. R. Piazza, Chemiometria, Facoltà di scienze MM. FF. NN., Università Cà Foscari di Venezia, **2001**.

Ringraziamenti

Come prima cosa vorrei ringraziare il mio relatore, dr. Valerio Causin. Questi mesi di lavoro sotto la sua supervisione mi hanno arricchito e insegnato molto. Gli sono sinceramente grato anche per i molti consigli che ho ricevuto e per il rapporto sereno che si è creato tra noi.

Vorrei ringraziare la mia controrelatrice, dr.ssa Sara Bogialli, che mi ha seguito con grande competenza e disponibilità, fornendomi ottimi suggerimenti.

Un ringraziamento particolare va al dr. Denis Badocco che mi ha aiutato molto con disponibilità e generosità nella trattazione statistica dei dati.

Ringrazio il prof. Antonio Marigo e la dr.ssa Carla Marega che mi hanno accolto nel gruppo. Ringrazio la dr.ssa Roberta Saini per i suoi puntuali consigli e per aver, insieme al buon Ramesh e ai miei compagni di tesi, reso conviviale e sereno il laboratorio durante questi mesi.

Durante gli anni di università non ho incontrato compagni ma amici, tra questi Gian, Piva, Ciano, Peru, Pelli, Massa, Izzio, Angela, Ale, ecc... Li ringrazio per gli aiuti e la dimostrazione che studiare divertendosi è possibile!

Non sarei la persona che sono senza l'educazione e l'esempio che ho ricevuto dalla mia famiglia. Il vostro sostegno durante gli anni di studio non è mai mancato ed è stato importante. Grazie mamma, papà e Michela.

Ringrazio tutti gli amici che in questi anni ho incontrato e con i quali sono cresciuto condividendo esperienze, pensieri ed emozioni.

Ringrazio gli animatori da cui ho avuto la fortuna di ricevere molto frequentando i gruppi parrocchiali. Ringrazio anche i ragazzi che ho seguito con i quali ho condiviso un percorso intenso e significativo, a volte faticoso ma sempre soddisfacente.

Grazie Elisabetta, semplicemente perché mi rendi una persona migliore, accanto a te sono sereno e vivo appieno la vita.